

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE MATEMÁTICA E ESTATÍSTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATEMÁTICA APLICADA

**Técnicas de Inteligência Artificial na
obtenção de Mecanismos Esqueletos para
Metanoato e Butanoato de Metila**

por

Fábio Ronei Rodrigues Padilha

Tese submetida como requisito parcial
para a obtenção de título de
Doutor em Matemática Aplicada

Prof. Dr. Álvaro Luiz De Bortoli
Orientador

Porto Alegre, abril de 2019.

CIP - CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Padilha, Fábio Ronei Rodrigues

Técnicas de Inteligência Artificial na obtenção de Mecanismos Esqueletos para Metanoato e Butanoato de Metila / Fábio Ronei Rodrigues Padilha.—Porto Alegre: PPGMAP da UFRGS, 2019.

113 p.: il.

Tese (Doutorado) —Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2019.

Orientador: De Bortoli, Álvaro Luiz

Tese: Matemática Aplicada

Metanoato de Metila, Butanoato de Metila, Redução de Mecanismos Cinéticos, Mecanismos Esqueletos, Redes Neurais Artificiais, Chamas Difusivas.

Técnicas de Inteligência Artificial na obtenção de Mecanismos Esqueletos para Metanoato e Butanoato de Metila

por

Fábio Ronei Rodrigues Padilha

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada do Instituto de Matemática e Estatística da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção de título de

Doutor em Matemática Aplicada

Linha de Pesquisa: Dinâmica dos Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Luiz De Bortoli

Banca examinadora:

Profa. Dra. Eliete Biasotto Hauser
FAMAT/PUCRS-RS

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
PPGQ/UFRGS-RS

Profa. Dra. Liliane Basso Barichello
PPGMAp/UFRGS-RS

Tese apresentada e aprovada em
26 de abril de 2019.

Prof. Dr. Esequia Sauter
Coordenador

Sumário

| | |
|---|-------------|
| LISTA DE FIGURAS | vii |
| LISTA DE TABELAS | x |
| LISTA DE SÍMBOLOS | xv |
| RESUMO | xvi |
| ABSTRACT | xvii |
| | |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Objetivos | 3 |
| 1.1.1 Metas | 4 |
| | |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 6 |
| 2.1 Biocombustíveis e Biodiesel | 6 |
| 2.1.1 Biocombustíveis | 7 |
| 2.1.2 Biodiesel | 10 |
| 2.1.3 Estudo de Caso | 12 |
| 2.2 Mecanismos Cinéticos Detalhados | 17 |
| 2.3 Redução de Mecanismos Cinéticos | 19 |
| 2.3.1 Directed Relation Graph (DRG) | 20 |
| 2.3.2 Depth First Search (DFS) | 22 |
| 2.4 Inteligência Artificial (IA) | 24 |
| 2.4.1 Histórico das Redes Neurais Artificiais | 25 |
| 2.4.2 Classificação das Redes Neurais | 25 |
| 2.4.3 Perceptron | 29 |
| 2.4.4 Aprendizagem Supervisionada | 30 |
| 2.4.5 Rede Neural Feedforward | 31 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.4.6 | Arquiteturas da Rede Neural Artificial | 32 |
| 3 | METODOLOGIA | 35 |
| 3.1 | Redução do Mecanismo para o MF via DRG e DFS | 35 |
| 3.2 | Redução do Mecanismo para o MF via RNA | 39 |
| 3.2.1 | Geração dos Dados de Amostra para o MF | 39 |
| 3.2.2 | Arquitetura e Treinamento da RNA aplicada para o MF | 43 |
| 3.2.3 | Procedimento de Redução do Mecanismo para o MF via RNA | 50 |
| 3.3 | Redução do Mecanismo para o MB via DRG e DFS | 51 |
| 3.4 | Redução do Mecanismo para o MB via RNA | 51 |
| 3.4.1 | Geração dos Dados de Amostra para o MB | 51 |
| 3.4.2 | Arquitetura e Treinamento da RNA aplicada para o MB | 52 |
| 3.4.3 | Procedimento de Redução do Mecanismo para o MB via RNA | 54 |
| 3.5 | Equações para Escoamentos associados à Chamas Difusivas | 55 |
| 3.5.1 | Equação da Conservação da Massa | 56 |
| 3.5.2 | Equação da Quantidade de Movimento | 56 |
| 3.5.3 | Equações da Conservação Molar das Espécies e Fração de Mistura | 56 |
| 3.5.4 | Balanco de Energia | 57 |
| 3.6 | Procedimento Numérico | 59 |
| 3.6.1 | Equações de Fluxo para Chamas Difusivas | 61 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 63 |
| 4.1 | Mecanismos Esqueletos para o MF e MB via DRG | 63 |
| 4.2 | Validação da Metodologia | 65 |
| 4.2.1 | Resultados Numéricos para o MF: Problema 1 | 65 |
| 4.2.2 | Resultados Numéricos para o MF: Problema 2 | 72 |
| 4.2.3 | Resultados Numéricos para o MB: Problema 3 | 76 |

| | | |
|-------------------|--|------------|
| 4.2.4 | Resultados Numéricos para o MB: Problema 4 | 80 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 87 |
| 5.1 | Produção Científica | 89 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 91 |
| APÊNDICE A | MECANISMO PARA CHAMAS DE MF/AR . | 107 |
| APÊNDICE B | MECANISMO PARA CHAMAS DE MB/AR . | 110 |

Lista de Figuras

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 2.1 | Consumo mundial de energia (equivalente à milhões de toneladas de óleo) dos anos de 1992 à 2017 obtida por recursos fósseis, nucleares e renováveis [17]. | 7 |
| Figura 2.2 | Estrutura e energia de dissociação de ligação do MF [kcal/mol] [86]. | 12 |
| Figura 2.3 | Caminho de oxidação do MF (Adaptado de Diévert et al. [35]). | 13 |
| Figura 2.4 | Estrutura e energia de dissociação de ligação do MB [kcal/mol] [86]. | 14 |
| Figura 2.5 | Configuração típica do método DRG [78]. | 21 |
| Figura 2.6 | Esquema DFS [14]. | 23 |
| Figura 2.7 | Taxonomia das Redes Neurais. | 28 |
| Figura 2.8 | Modelo de um <i>perceptron</i> . Uma função de ativação φ processa o produto dos pesos e entradas $\mathbf{w} \cdot \mathbf{x}^T$, produzindo a saída y | 29 |
| Figura 2.9 | Diagrama esquemático de uma rede neural <i>feedforward</i> multicamadas (Adaptado de Kalogirou [62]). | 33 |
| Figura 3.1 | Cadeia principal para a combustão do MB [19]. | 37 |
| Figura 3.2 | Acoplamento das espécies. | 38 |
| Figura 3.3 | Esquema da RNA empregada. | 47 |
| Figura 3.4 | Curva de convergência do erro SSE durante o treinamento para o MF. | 49 |
| Figura 3.5 | Desempenho da RNA treinada para o MF. | 49 |
| Figura 3.6 | Curva de convergência do erro SSE durante o treinamento para o MB. | 53 |
| Figura 3.7 | Desempenho da RNA treinada para o MB. | 54 |
| Figura 4.1 | Espécies retidas no mecanismo esqueleto para o MF. | 64 |
| Figura 4.2 | Espécies retidas no mecanismo esqueleto para o MB. | 64 |
| Figura 4.3 | Esboço do queimador. | 66 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 4.4 | Comparação das frações molares dos principais produtos da combustão MF/ar para $\phi = 1, 0$. Símbolos: experimentos; linhas com símbolos: modelo proposto. | 67 |
| Figura 4.5 | Comparação das frações molares dos principais produtos da combustão MF/ar para $\phi = 1, 4$. Símbolos: experimentos; linhas com símbolos: modelo proposto. | 67 |
| Figura 4.6 | Comparação das frações molares dos principais produtos da combustão MF/ar para $\phi = 1, 8$. Símbolos: experimentos; linhas com símbolos: modelo proposto. | 68 |
| Figura 4.7 | Erro relativo percentual das frações molares da H_2O , CO_2 e CO para $\phi = 1, 0$ | 69 |
| Figura 4.8 | Erro relativo percentual das frações molares da H_2O , CO_2 e CO para $\phi = 1, 4$ | 70 |
| Figura 4.9 | Erro relativo percentual das frações molares da H_2O , CO_2 e CO para $\phi = 1, 8$ | 71 |
| Figura 4.10 | Configuração da chama com <i>counterflow</i> | 72 |
| Figura 4.11 | Comparação dos resultados numéricos do MF- <i>surrogate</i> com dados experimentais do MB para as frações mássicas do H_2O e CO_2 na linha central da chama. | 74 |
| Figura 4.12 | Erro relativo percentual das frações mássicas do CO_2 e H_2O na linha central da chama. | 75 |
| Figura 4.13 | Comparação dos resultados numéricos das frações mássicas do H_2O e CO_2 no espaço da fração de mistura usando os mecanismos esqueleto e de uma etapa para uma chama difusiva de MF- <i>surrogate</i> | 76 |
| Figura 4.14 | Comparação dos resultados numéricos e dados experimentais das frações mássicas do MB e O_2 na linha central da chama. | 77 |
| Figura 4.15 | Comparação dos resultados numéricos e dados experimentais das frações mássicas do H_2O e CO_2 na linha central da chama de MB. | 77 |
| Figura 4.16 | Comparação dos resultados numéricos e dados experimentais das frações mássicas do CO e H_2 na linha central da chama de MB. | 78 |
| Figura 4.17 | Erro relativo percentual das frações mássicas do CO_2 e H_2O na linha central da chama. | 79 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 4.18 | Comparação dos resultados numéricos das frações mássicas do CO_2 e H_2O no espaço da fração de mistura usando os mecanismos esqueleto e de uma etapa para uma chama difusiva de MB. . . . | 79 |
| Figura 4.19 | Geometria do domínio para a chama difusiva. | 81 |
| Figura 4.20 | Malha para a chama difusiva. | 82 |
| Figura 4.21 | Comparação da temperatura na linha central da chama difusiva. | 83 |
| Figura 4.22 | Comparação do perfil de temperatura radial em $z = 50$ mm para chama difusiva de MB. | 84 |
| Figura 4.23 | Comparação do perfil de temperatura radial em $z = 60$ mm para chama difusiva de MB. | 84 |
| Figura 4.24 | Comparação do perfil de temperatura radial em $z = 70$ mm para chama difusiva de MB. | 85 |
| Figura 4.25 | Comparação do perfil de temperatura radial em $z = 80$ mm para chama difusiva de MB. | 86 |
| Figura 4.26 | Mapa de temperatura para chama difusiva de MB. | 86 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------------|---|-----|
| Tabela 2.1 | Composições médias do biodiesel (Adaptado de Golovitchev et al. [45]) | 11 |
| Tabela 2.2 | Reações que envolvem parte da cadeia principal para a combustão do MB; as unidades são mol, cm ³ , s, K e cal/mol. | 16 |
| Tabela 2.3 | Principais pesquisadores na área de RNAs entre 1943 e 1969. | 26 |
| Tabela 2.4 | Funções de Transferência | 34 |
| Tabela 3.1 | Coefficientes do Método Rosenbrock | 43 |
| Tabela 4.1 | Condições da simulação para chamas de MF. | 66 |
| Tabela 4.2 | Comparação dos conteúdos atômicos do Metanoato de Metila, MF- <i>surrogate</i> e Butanoato de Metila. | 73 |
| Tabela 4.3 | Comparação dos conteúdos atômicos do MB- <i>surrogate</i> , B100- <i>surrogate</i> [63] e Oleato de Metila. | 81 |
| Tabela A.1 | Mecanismo reduzido para chamas de MF/ar; as unidades são mol, cm ³ , s, K e cal/mol. | 107 |
| Tabela B.1 | Mecanismo reduzido para chamas de MB/ar; as unidades são mol, cm ³ , s, K e cal/mol. | 110 |

Lista de Símbolos

Letras Gregas

| | |
|---------------|---|
| α | Coeficiente de momento |
| β | Expoente da temperatura |
| χ | Taxa de dissipação escalar (1/s) |
| δ_{ij} | Função Delta de <i>Kronecker</i> |
| η | Taxa de aprendizagem |
| λ | Condutividade térmica (J/(m s K)) |
| μ | Viscosidade dinâmica (g cm ⁻¹ s ⁻¹) |
| ν', ν'' | Coeficientes estequiométricos |
| $\nu_{A,i}$ | Coeficiente estequiométrico da espécie A na reação <i>i</i> |
| ϕ | Razão de equivalência ou limitador de fluxo |
| ρ | Massa específica (kg/m ³) |
| τ | Coordenada temporal no modelo <i>flamelet</i> (s) |
| τ_{ij} | Tensor das tensões viscosas (kg/(m ² s ²)) |
| φ | Função de ativação |

Subscritos

| | |
|--------|----------------------------------|
| F | Referente ao combustível |
| $F, 1$ | Referente ao jato de combustível |

| | |
|-----------|--|
| F, u | Referente ao combustível na mistura não queimada |
| i | Referente à espécie i |
| k | Referente à reação k |
| O_2 | Referente ao oxidante |
| $O_{2,2}$ | Referente ao oxidante na corrente livre |
| P | Referente aos produtos de combustão |
| ref | Referente a uma quantidade de referência |
| st | Referente à condição estequiométrica |
| T | Referente à temperatura |
| Z | Referente à fração de mistura |

Outros Símbolos

| | |
|-----------------|--|
| \dot{H}_r | Calor das reações químicas |
| \dot{q}_{rad} | Perda de calor por radiação |
| \dot{w}_k | Taxa de reação da espécie k (mol/(m ³ s)) |
| \dot{w}_T | Taxa de geração de calor (kg K/(m ³ s)) |
| C | Vetor das concentrações |
| k | Vetor das velocidades específicas |
| A | Fator de frequência |
| c_p | Calor específico à pressão constante (J/(kg K)) |
| D | Difusividade (m ² /s) ou diâmetro externo (m) |

| | |
|-------------|--|
| d | Saída desejada da RNA |
| D_k | Coefficiente de difusão da espécie k (m^2/s) |
| E | Energia de ativação (J/mol) |
| h | Entalpia específica (J/kg) |
| h_k | Entalpia específica da espécie k (J/kg) |
| $h_{k,ref}$ | Entalpia na condição da temperatura de referência (J/kg) |
| k | Velocidade específica de reação |
| k_i | Velocidade específica da reação i |
| k_{fi} | Coefficiente de taxa da reação elementar direta |
| L_e | Número de <i>Lewis</i> |
| m | Massa (kg) |
| n | Número de espécies químicas |
| n_{sp} | Número total de espécies |
| p_h | Pressão hidrodinâmica |
| R | Constante dos gases ideais ($\text{J}/(\text{mol K})$) |
| T | Temperatura (K) |
| t | Tempo (s) |
| T_{ref} | Temperatura de referência (K) |
| u | Velocidade (m/s) |
| V | Volume (m^3) |

| | |
|--------------|---|
| W | Massa molar (g/mol) |
| w | Taxa de reação (mol/(m ³ s)) |
| Y | Fração mássica |
| y | Vetor de saídas de um neurônio |
| Y_i | Fração mássica da espécie i |
| Z | Fração de mistura |
| w_i | Peso sináptico do neurônio i |
| \mathbf{T} | Conjunto de dados de treinamento da RNA |
| \mathbf{w} | Vetor dos pesos de um neurônio |
| \mathbf{x} | Vetor de sinais de entrada de um neurônio |
| d | Diâmetro interno (mm) |

Siglas

| | |
|------|---|
| DFS | <i>Depth First Search</i> |
| DRG | <i>Directed Relation Graph</i> |
| EDOs | Equações diferenciais ordinárias |
| IA | Inteligência Artificial |
| IME | Instituto de Matemática e Estatística |
| LICC | Laboratório Integrado de Computação Científica |
| MB | Butanoato de Metila (<i>Methyl Butanoate</i>) |
| MD | Decanoato de Metila (<i>Methyl Decanoate</i>) |

MF Metanoato de Metila (*Methyl Formate*)

MLP *Perceptron* Multicamadas (*Multi Layer Perceptron*)

MO Oleato de Metila (*Methyl Oleate*)

PPGMAp Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada

RN Rede Neural

RNAs Redes Neurais Artificiais

TVD *Total Variation Diminishing*

UFRGS Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

O biodiesel tem sido considerado o produto mais promissor para substituir parte do diesel fóssil consumido no mundo. É um combustível renovável e biodegradável que diminui significativamente os níveis de poluição, e cuja produção gera empregos. A avaliação da qualidade carburante de óleos vegetais presentes nos biocombustíveis requer a determinação analítica de algumas propriedades importantes. Assim, um estudo termodinâmico sobre a combustão permite otimizar o processo de queima diminuindo a poluição atmosférica, facilitando a construção de máquinas mais eficientes. O Metanoato de Metila (MF) é o éster metílico mais simples, pertencente a uma classe de compostos que constituem o biodiesel. O Butanoato de Metila (MB) tem sido usado em estudos de combustão como um substituto de cadeia curta para ácidos graxos de ésteres metílicos de cadeia longa encontrados no biodiesel. Para o estudo do MF e MB, faz-se necessária a existência de mecanismos cinéticos detalhados. Devido à existência de radicais altamente reativos, que induzem rigidez significativa para o sistema de equações, o objetivo deste trabalho foi desenvolver os respectivos mecanismos cinéticos esqueletos compostos por menos variáveis e rigidez moderada. Para tal, desenvolveu-se um modelo de Redes Neurais Artificiais (RNAs), que foi aplicado aos mecanismos oriundos dos métodos de redução *Directed Relation Graph* (DRG) e *Depth First Search* (DFS). Após esta etapa, obteve-se um mecanismo esqueleto contendo 43 reações para o MF e 87 reações para o MB, os quais foram utilizados na etapa de validação. Os resultados obtidos concordam satisfatoriamente com os dados encontrados na literatura.

Palavras-chave: *Ésteres Metílicos, Redução de Mecanismos Cinéticos, Mecanismos Esqueletos, Redes Neurais Artificiais, Chamas Difusivas.*

ABSTRACT

Biodiesel has been considered the most promising product to replace part of the fossil diesel consumed in the world. It is a renewable and biodegradable fuel, which significantly reduces levels of pollution, and whose production generates jobs. The assessment of the fuel quality of vegetable oils present in biofuels requires the analytical determination of some important properties. Thus, a thermodynamic study on combustion allows to optimize the burning process reducing atmospheric pollution, facilitating the construction of more efficient machines. Methyl Formate (MF) is the simplest methyl ester, belonging to a class of compounds that constitute biodiesel. Methyl butanoate (MB) has been used in combustion studies as a short surrogate for long chain methyl esters of fatty acids found in biodiesel. For the study of MF and MB, it is necessary to have detailed kinetic mechanisms. Due to the existence of highly reactive radicals, which induce significant stiffness to the system of equations, the purpose of this work was to develop the respective skeletal kinetic mechanisms composed of less variables and moderate stiffness. For this, a model of Artificial Neural Network (ANNs) was developed, which was applied to the mechanisms derived from the Directed Relation Graph (DRG) and Depth First Search (DFS) reduction methods. After this step, a skeletal mechanism was obtained containing 43 reactions for MF and 87 reactions to MB, which were used in the validation step. The results obtained agree satisfactorily with, the data found in the literature.

Keywords: *Methyl Esters, Reduction of Kinetic Mechanisms, Skeletal Mechanisms, Artificial Neural Networks, Diffusion Flames.*

1 INTRODUÇÃO

A combustão é um campo de pesquisa importante com várias implicações sociais. Atualmente, mais de 80% da energia transformada no mundo é obtida por meio de processos que envolvem a sua utilização. Na maior parte dos cenários energéticos, a combustão continuará sendo a principal fonte de energia durante muito tempo [28].

Os processos de obtenção de energia tendem, cada vez mais, a levar em conta restrições econômicas e ambientais. A necessidade de diminuir o consumo de combustíveis fósseis, a busca por fontes alternativas de energia e o crescente aumento da emissão de poluentes, tornam o estudo da combustão uma área de pesquisa em grande expansão [6]. No início do século XXI, cerca de 90% da energia utilizada em todo o mundo provia da combustão de líquidos (álcool e gasolina), sólidos (carvão e madeira) e gases (gás natural composto de metano e outros hidrocarbonetos como etano, propano, butanos e pentanos) [125].

A formação de poluentes durante a combustão de combustíveis fósseis é atualmente um tópico central e continuará sendo no futuro, principalmente pelos danos causados pelo efeito estufa [93]. Compreendendo melhor os fenômenos de combustão e turbulência, pode-se tratar de maneira mais adequada a emissão de poluentes na atmosfera, a estabilidade da combustão, a eficiência do combustível utilizado e o ruído produzido durante a combustão [20].

Estudos e pesquisas têm sido desenvolvidos de forma intensiva no Brasil e no mundo na busca de combustíveis alternativos que sejam renováveis, sustentáveis e que possam substituir os combustíveis fósseis. Nesse contexto, podem-se destacar os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento que vêm sendo aplicados através do uso de biocombustíveis, tendo como principais representantes o etanol e o biodiesel [1].

Os biocombustíveis oferecem muitos benefícios e entre eles destacam-se: a sustentabilidade, redução líquida das emissões de gases que provocam o efeito estufa e o desenvolvimento da zona rural. Além disso, pode ajudar países cuja economia é baseada na agricultura e que possuem fontes limitadas de energia [31].

O biodiesel tem sido considerado o produto mais promissor para substituir parte do diesel fóssil consumido no mundo. Ele é uma mistura de ésteres de ácidos graxos, obtidos pela transesterificação de alguns triglicerídeos com álcool de cadeia curta, como o metanol ou etanol. Os seus principais componentes são ésteres metílicos de ácidos graxos com cadeias de carbono longas, tais como o Palmitato de Metila (*Methyl Palmitate* - $C_{17}H_{34}O_2$), Estearato de Metila (*Methyl Stearate* - $C_{19}H_{38}O_2$), Oleato de Metila (*Methyl Oleate* - MO: $C_{19}H_{36}O_2$), Linoleato de Metila (*Methyl Linoleate* ($C_{19}H_{34}O_2$) e Linolenato de Metila (*Methyl Linolenate* - $C_{19}H_{32}O_2$).

O uso de biodiesel é vantajoso por ser um combustível renovável e biodegradável, cuja produção gera empregos nos setores primário e industrial, valorizando a mão de obra especializada na área. Quanto ao aspecto ambiental, têm-se uma redução significativa e quantitativa nos níveis de poluição. Isto ocorre devido à ausência de enxofre e compostos aromáticos, diminuindo a emissão de particulados, como hidrocarbonetos e monóxido de carbono.

Em comparação com os combustíveis alternativos típicos ao diesel, a cadeia de carbono do biodiesel é mais longa e complexa, o que resulta em diferenças significativas nas características de combustão e emissão de poluentes [8]. Assim, é indicado analisar mecanismos cinéticos detalhados para descrever seu processo de oxidação, que pode conter milhares de reações, aumentando consideravelmente o custo computacional das simulações envolvidas no processo.

Neste aspecto, esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de mecanismos cinéticos denominados “substitutos” do biodiesel, que são moléculas

mais simples, mas que podem reproduzir as principais características da sua combustão. Nesta direção, pesquisas vem sendo direcionadas ao estudo de moléculas como o Metanoato de Metila (*Methyl Formate* - MF: CH_3OCHO), que pertence a uma classe de compostos que constituem o biodiesel. Também, têm-se realizado estudos utilizando o Butanoato de Metila (*Methyl Butanoate* - MB: $C_5H_{10}O_2$), cuja aplicação em modelagem é referenciada como um substituto de cadeia curta para ésteres metílicos de ácidos graxos com cadeia mais longa encontrados no biodiesel [109].

O MF é a menor molécula que possui a função éster, permitindo assim estudar o efeito do grupo éster na oxidação do biodiesel. Como o MB é um éster alquílico inferior, este costuma ser escolhido para representar ésteres metílicos de ácidos graxos que compreendem o biodiesel. Tal escolha é porque o MB contém grande parte da estrutura química essencial das suas contrapartes de cadeia longa, ou seja, a terminação do éster metílico e uma cadeia mais curta, mas similar a cadeia alquílica. Também, porque mecanismos cinéticos detalhados de reação que descrevem este combustível possuem tamanho manipulável [40].

A busca mundial por fontes alternativas de energia, a preocupação com a poluição ambiental e a utilização de simulações numéricas para descrever os fenômenos da combustão, foram considerados fatores importantes que motivaram o desenvolvimento deste trabalho. A escolha de um substituto para o biodiesel teve seu incentivo na busca pelo entendimento dos fenômenos de combustão através de uma modelagem mais viável em termos de custo computacional, sendo o MF e MB, os combustíveis tomados como objetos de estudo.

1.1 Objetivos

Incorporar mecanismos detalhados em simulações multidimensionais para combustão continua sendo um desafio em decorrência das demandas de re-

curios computacionais e a existência de problemas com rigidez acentuada, induzidos pelas diferentes escalas de tempo das espécies e reações químicas envolvidas. A fim de viabilizar as simulações numéricas envolvendo combustão de forma mais acessível e confiável, o desenvolvimento de métodos computacionais para a redução de mecanismos detalhados se torna uma ferramenta indispensável.

Com base nas considerações descritas até o momento e devido as inúmeras aplicações envolvendo o uso do biodiesel, optou-se pelo estudo de alguns substitutos desse combustível em termos de modelagem, os quais podem fornecer uma compreensão mais realista e abrangente dos processos analisados em combustão.

Os objetivos deste trabalho são desenvolver mecanismos cinéticos esqueletos para chamas difusivas de MF e MB através dos seus respectivos mecanismos detalhados, bem como realizar simulações numéricas dessas chamas e comparar os resultados obtidos com dados experimentais encontrados na literatura. Para os procedimentos de redução, serão utilizados os métodos *Directed Relation Graph* (DRG), *Depth First Search* (DFS) e Redes Neurais Artificiais (RNAs).

1.1.1 Metas

Com a finalidade de reduzir os mecanismos cinéticos detalhados propostos por Fisher et al. [41] para o MF e por Dooley et al. [37] para o MB, bem como modelar chamas difusivas para esses mesmos compostos, consideraram-se as seguintes metas a serem alcançadas:

1. Obter mecanismos esqueletos para o MF e MB através das metodologias DRG e DFS;
2. Utilizar um modelo de RNAs na fase final de redução para os mecanismos esqueletos do MF e MB oriundos das etapas anteriores;
3. Modelar chamas difusivas de MF e MB;

4. Validar os mecanismos obtidos, comparando os resultados numéricos com dados experimentais.

Este trabalho divide-se em cinco capítulos. Neste capítulo foi justificada a relevância no estudo da combustão e dos processos relacionados. No Capítulo 2, trata-se da importância do biodiesel e biocombustíveis, bem como da escolha dos candidatos à substitutos desses combustíveis para fins de modelagem, MF e MB. A seguir, é desenvolvida a teoria da combustão dos mecanismos cinéticos detalhados e seus respectivos mecanismos cinéticos esqueletos. Após, faz-se uma descrição geral sobre Inteligência Artificial (IA) e suas áreas de atuação como, por exemplo, Redes Neurais Artificiais (RNAs). Prosseguindo, são apresentadas as equações de *Navier Stokes* que tratam de escoamentos para chamas difusivas. No Capítulo 3, apresentam-se as metodologias DRG com DFS empregadas na redução dos mecanismos cinéticos para o MF e MB, além da utilização de RNAs para obtenção dos respectivos mecanismos esqueletos. No Capítulo 4, mostram-se os resultados obtidos durante a fase de redução dos mecanismos, os procedimentos numéricos utilizados para validação desses resultados e as comparações com dados experimentais encontrados na literatura. Finalmente, no Capítulo 5, apresentam-se algumas considerações finais e as conclusões do trabalho desenvolvido.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, será abordada a importância do biodiesel e dos biocombustíveis, tomando como objetos de estudo o MF e MB. A seguir, serão tratados os principais conceitos e características dos mecanismos cinéticos detalhados, bem como seus respectivos mecanismos esqueletos. Define-se RNAs, caracterizando sua estrutura, configurações e funcionalidades. Por fim, a revisão da literatura é direcionada para o modelo matemático utilizado em escoamentos de chamas difusivas com o objetivo de validar os resultados obtidos.

2.1 Biocombustíveis e Biodiesel

A energia pode ser obtida a partir de recursos fósseis, renováveis ou nucleares. Entre as fontes de energia fósseis destacam-se o petróleo, carvão, gás natural, óleo de xisto, dentre outros. As fontes de energia renováveis incluem a biomassa e fontes de energia hídrica, eólica, solar, geotérmica e marinha [32]. Já a energia nuclear é liberada em uma reação nuclear, ou seja, em processos de transformação de núcleos atômicos.

Atualmente, cerca de 80% da energia utilizada no mundo é oriunda de fontes não renováveis, tais como o petróleo, carvão e gás natural, cujo consumo total de energia aumenta aproximadamente 4% ao ano [93]. O petróleo tem sido a fonte de energia mais consumida, sendo superior ao carvão, gás natural, energia nuclear e energias renováveis [32]. Os dois principais elementos combustíveis comuns no carvão e no petróleo são o carbono e o hidrogênio [57].

Na Figura 2.1, apresenta-se o consumo mundial de energia obtida por recursos fósseis, nucleares e renováveis dos anos de 1992 à 2017. O consumo global de energia primária cresceu 2,2% em 2017, acima de 1,2% em 2016 e o maior

desde 2013, ficando ligeiramente acima da média anual da última década, que foi de 1,7%. O consumo de petróleo e gás natural aumentaram, mas o de carvão sofreu uma pequena queda. Já as energias renováveis foram a fonte de energia que mais cresceram em 2017. Houve mudanças no chamado “*mix* energético” - o aumento do recurso às energias renováveis -, que permitiu a diminuição das emissões de carbono pelo terceiro ano seguido, justificado pela “fraca procura” e pelo novo “*mix* de energias limpas” [17].

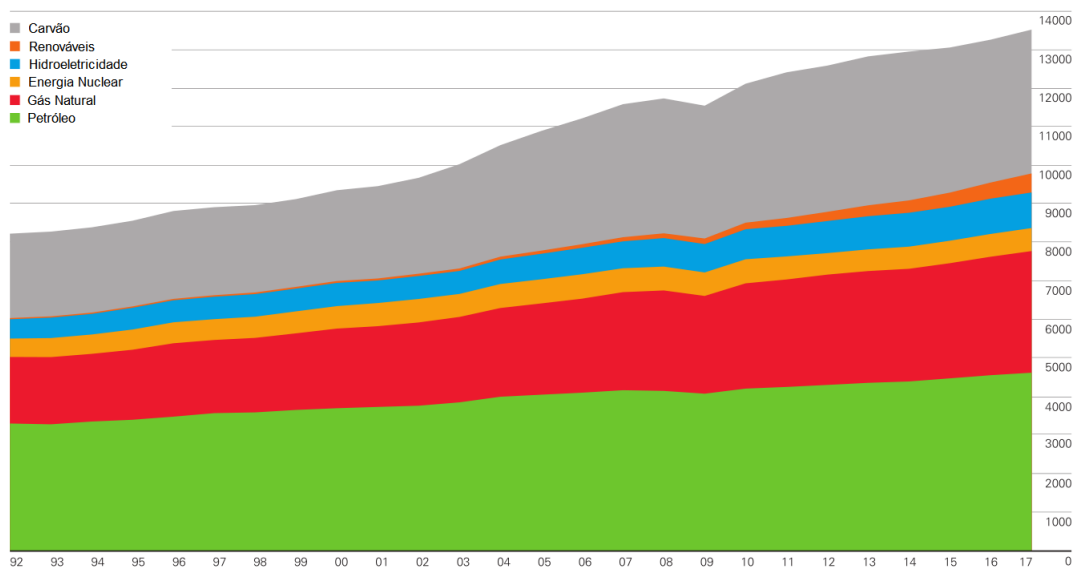


Figura 2.1: Consumo mundial de energia (equivalente à milhões de toneladas de óleo) dos anos de 1992 à 2017 obtida por recursos fósseis, nucleares e renováveis [17].

2.1.1 Biocombustíveis

De forma geral, pode-se definir biocombustíveis como sendo todo combustível oriundo de matéria prima renovável, sobretudo de origem animal e vegetal. O ciclo do carbono passa pela absorção de CO_2 presente na atmosfera através das plantas e outros organismos vivos que realizam a fotossíntese, sendo transformado

em carboidratos, triglicerídeos e outras substâncias orgânicas. Assim, os biocombustíveis têm um balanço neutro em termos de carbono, pois o CO_2 emitido na sua queima pode ser reabsorvido pelas plantas no processo de fotossíntese [88].

Pesquisas têm sido desenvolvidas de forma intensiva no Brasil e no mundo em busca de combustíveis alternativos que sejam renováveis, sustentáveis e que possam substituir o petróleo. Nesse contexto, podem-se destacar os trabalhos de pesquisa em desenvolvimento que vêm sendo aplicados através do uso de biocombustíveis, tendo como representante principal o etanol [1].

A produção mundial de biocombustíveis aumentou 3,5% em 2017. Este crescimento foi impulsionado pelos Estados Unidos (43,9%) e pelo Brasil (22%) [17]. Os biocombustíveis oferecem muitos benefícios, incluindo a sustentabilidade, redução líquida das emissões de gases que provocam o efeito estufa e o desenvolvimento da zona rural. São produzidos a partir de óleos vegetais, açúcares de cana e de beterraba, cereais e resíduos orgânicos. A matéria prima do bioetanol tem sido geralmente composta pelo milho, cana de açúcar e beterraba. A cana de açúcar e o milho são cultivados em países tropicais e subtropicais, enquanto que a beterraba é produzida geralmente em países de clima temperado [32].

A biomassa é uma fonte de energia limpa e renovável disponível em grande abundância e derivada de materiais orgânicos. Todos os organismos capazes de realizar fotossíntese ou derivados deles podem ser utilizados como biomassa. Alguns exemplos são os restos de madeira, estrume de gado, óleos vegetais, lixo urbano, etc.

Tradicionalmente, o desenvolvimento de processos biológicos para transformar biomassa em energia centrou-se na produção de hidrogênio, metano e etanol. Dentre estes produtos, apenas o metano é liberado da conversão de matéria orgânica na natureza; o hidrogênio e o etanol são elementos intermediários durante a degradação anaeróbia [93].

As tecnologias de conversão para a utilização da biomassa podem ser divididas em quatro categorias básicas: processos de combustão direta, processos termoquímicos, processos bioquímicos e processos agroquímicos. A combustão direta é o principal processo adotado para a utilização da energia oriunda da biomassa, onde a energia produzida pode ser usada para fornecer calor, no aquecimento de ambientes, em processos industriais ou na geração de eletricidade. Os processos termoquímicos podem ser subdivididos em gaseificação, pirólise e liquefação direta; sendo os dois últimos responsáveis pela conversão dos compostos orgânicos das matérias-primas em produtos líquidos. Nos processos bioquímicos têm-se a digestão anaeróbia, que trata da decomposição da biomassa através da ação bacteriana na ausência de oxigênio, bem como a fermentação alcoólica, tendo como característica a produção de etanol a partir de certos materiais da biomassa que contenham açúcares, amido ou celulose. Para exemplificar os processos agroquímicos, pode-se citar as culturas de sementes que contêm alta proporção de óleo, cuja extração do mesmo pode ser usada diretamente para substituir o diesel (denominado biodiesel) ou como óleo de aquecimento [29].

O biogás é um combustível gasoso limpo, barato e versátil. É essencialmente uma mistura de metano e dióxido de carbono obtido pela digestão anaeróbia da biomassa, lodo de esgoto, dejetos animais e efluentes industriais. A digestão anaeróbia ocorre na ausência de ar e é normalmente realizada em algumas semanas [33].

O biohidrogênio é produzido a partir de matérias-primas biorenováveis por uma variedade de métodos, incluindo métodos químicos, termoquímicos, biológicos, bioquímicos e biofotolíticos. Existem três tipos de microorganismos que podem produzir o hidrogênio: as cianobactérias, as bactérias anaeróbias e as bactérias fermentativas. É uma alternativa ecológica de combustível automotivo que pode ser usado em motores de combustão interna [33].

O diesel pode ser substituído pelo biodiesel fabricado a partir de óleos vegetais, sendo este melhor em termos de teor de enxofre e hidrocarbonetos aromáticos e biodegradabilidade [32]. As principais desvantagens do biodiesel são a sua maior viscosidade, menor teor de energia, maior emissão de óxidos de nitrogênio e menor potência para os motores [33].

O biodiesel é obtido pela reação de um álcool com óleos vegetais utilizando um processo chamado transesterificação. O objetivo deste processo é diminuir a viscosidade e o teor de oxigênio do óleo vegetal. Neste processo, um álcool (metanol, etanol ou butanol) reage com ácidos graxos na presença de um catalisador alcalino (por exemplo KOH ou $NaOH$) para produzir biodiesel e glicerina [32].

As vantagens dos biocombustíveis são a disponibilidade imediata, menor teor de enxofre e aromáticos, biodegradabilidade e maior sustentabilidade [32].

2.1.2 Biodiesel

O biodiesel é uma mistura complexa de metil ésteres de ácidos graxos com vários tamanhos de cadeia e graus de insaturação, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais [109]. O termo biodiesel, refere-se ao combustível líquido equivalente ao diesel processado a partir da biomassa. Óleos vegetais podem ser transformados em ésteres metílicos por um processo de transesterificação na presença de um catalisador [30].

O biodiesel da biomassa é tipicamente composto de quantidades significativas de ésteres metílicos insaturados, tais como Oleato de Metila, Linoleato de Metila e Linolenato de Metila e pequenas quantidades de compostos saturados, como Palmitato de Metila e Estearato de Metila [47, 55]. A Tabela 2.1 mostra a composição média do biodiesel derivado do óleo de soja e óleo de colza.

Tabela 2.1: Composições médias do biodiesel (Adaptado de Golovitchev et al. [45])

| Espécies Químicas | de óleo de soja | de óleo de colza |
|----------------------|-----------------|------------------|
| Palmitato de Metila | 6 – 10% | 4,3% |
| Linolenato de Metila | 50 – 60% | 1,3% |
| Linoleato de Metila | 5 – 11% | 59,9% |
| Estearato de Metila | 2 – 5% | 2,1% |
| Oleato de Metila | 20 – 30% | 13,2% |

Como o biodiesel é composto por moléculas muito grandes, os mecanismos cinéticos que descrevem sua oxidação possuem elevado número de reações elementares e espécies químicas. Westbrook et al. [127] desenvolveu um mecanismo cinético detalhado para a oxidação dos cinco componentes da Tabela 2.1, o qual possui aproximadamente 20000 reações e 4800 espécies.

Modelos cinéticos detalhados para combustíveis podem ser usados para prever as características de combustão de um motor, como: autoignição, tempo de atraso de ignição e emissões de poluentes. No entanto, a implementação direta dessa cinética química está longe de ser utilizada na prática [39]. Segundo Bykov et al. [23], para simulações envolvendo problemas de combustão em geometrias complexas, são necessários modelos cinéticos químicos mais compactos. Por outro lado, tais modelos devem descrever com precisão os efeitos termodinâmicos e hidrodinâmicos das reações químicas e todos os estados termoquímicos envolvidos durante o processo.

A composição do biodiesel é muito complexa. As grandes moléculas de número de carbonos geralmente 16 à 19, tornam os estudos experimentais e teóricos desafiadores [35]. Portanto, esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de mecanismos para substitutos do biodiesel, os quais possuem moléculas mais simples, mas que podem reproduzir as principais características da combustão deste combustível.

2.1.3 Estudo de Caso

Para uma análise inicial, escolheu-se o metanoato de metila ($C_2H_4O_2$), também conhecido com o nome sistemático de *methyl formate* (MF). Este é um importante intermediário na oxidação do dimetoximetano ($C_3H_8O_2$) e pode estar presente como um produto de reação na combustão do dimetil éter (C_2H_6O) na presença de NO_x [36]. É um líquido incolor com odor etéreo, alta pressão de vapor e baixa tensão superficial, sendo um precursor de muitos outros compostos de interesse comercial. Além disso, também está envolvido na oxidação de outros hidrocarbonetos, sendo o éster metílico mais simples, pertencente a uma classe de compostos que constituem o biodiesel [38].

O estudo do MF auxilia na compreensão dos efeitos da estrutura química oxigenada que são características do biodiesel no que se refere à reatividade e formação de poluentes [105]. A Figura 2.2 mostra uma estrutura e a energia de dissociação de ligação do MF.

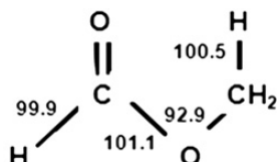


Figura 2.2: Estrutura e energia de dissociação de ligação do MF [kcal/mol] [86].

Diévert et al. [35] conduziram um estudo sobre a extinção de chamas difusivas para uma série de ésteres metílicos, partindo do MF até o MD, usando uma configuração com *counterflow* (contracorrente). Na condição de uma chama difusiva, as reações de abstração do hidrogênio representam apenas 60% do MF consumido, produzindo os radicais CH_3OCO (18%) e CH_2OCHO (42%). Estes dois radicais, acabam se decompondo ainda mais, formando $CH_3 + CO_2$ ou CH_3O

+ CO (CH_3OCO) e $CH_2O + HCO$ (CH_2OCHO). Já a fração de MF restante, é consumida por decomposição molecular para formar CH_3OH (metanol) e CO .

O mecanismo cinético detalhado para a combustão do MF utilizado nesta pesquisa foi proposto por Fisher et al. [41], o qual possui cerca de 950 reações elementares entre 176 espécies químicas.

Conforme o trabalho desenvolvido por Diévert et al. [35], os efeitos cinéticos e de transporte foram desacoplados utilizando o termo de entalpia ponderado por transporte, onde foi observado que o MB e outros ésteres metílicos maiores possuem reatividade global semelhante. Os resultados indicaram que ésteres metílicos menores que o MB, não podem ser usados como substitutos do biodiesel para simulações de chamas com temperaturas elevadas, devido à sua cinética de reação diferenciada. Na referida pesquisa, também foi apresentado um fluxo para condições de chamas difusivas de MF, cujo caminho de oxidação é mostrado na Figura 2.3.

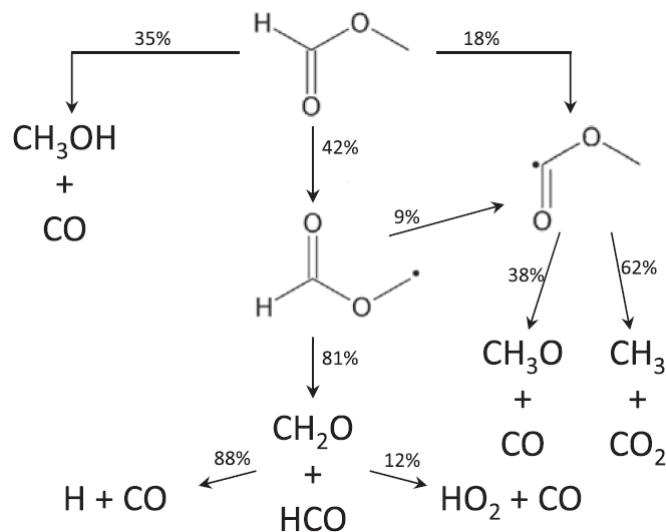


Figura 2.3: Caminho de oxidação do MF (Adaptado de Diévert et al. [35]).

A reação global de uma única etapa para chamas de MF é dada pela equação (2.1):



cuja taxa $\omega = A \exp(-E/RT) [\text{MF}]^m [\text{O}_2]^n$, tem como parâmetros $A = 2,35 \times 10^{-4}$, $E = -30355$, $m = -0,217$ e $n = -0,409$, ajustados experimentalmente [36].

Com a finalidade de complementar a metodologia empregada neste estudo, tomou-se como objeto de análise o butanoato de metila ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$). Este é conhecido também com o nome de *methyl butanoate* (MB) ou butirato de metila (*methyl butyrate*), sendo um éster metílico do ácido butírico. Como a maioria dos ésteres, possui odor de fruta, sendo parecido com o de maçã ou abacaxi. À temperatura ambiente, é um líquido incolor com baixa solubilidade em água, sobre o qual flutua para formar uma camada oleosa. Embora seja inflamável, tem pressão de vapor relativamente baixa (40 mmHg à 303 K) e, por isso, pode ser manuseado com segurança à temperatura ambiente sem precauções especiais de segurança. A Figura 2.4 mostra uma estrutura e a energia de dissociação de ligação do MB.

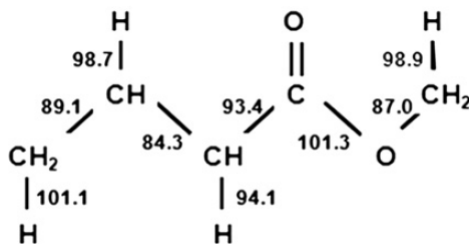


Figura 2.4: Estrutura e energia de dissociação de ligação do MB [kcal/mol] [86].

Esse éster metílico está presente em pequenas quantidades nos mais variados produtos vegetais, especialmente no óleo de abacaxi [42]. Pode ser produzido por destilação de óleos essenciais de origem vegetal, mas também é fabricado em pequena escala para uso em perfumes e como aromatizante de alimentos.

O MB tem sido usado em estudos de combustão como um combustível substituto para ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia maior encontrados no biodiesel [44]. Este contém a estrutura química essencial de ácidos graxos de cadeia

longa e seu comprimento de cadeia de carbono é menor do que os combustíveis típicos à biodiesel, facilitando as simulações numéricas.

Liu et al. [75] desenvolveram mecanismos esqueletos e reduzidos para autoignição de MB, gerados através de diferentes métodos de redução baseados em DRG e *Computational Singular Perturbation* (CSP). Lin et al. [73] desenvolveram um mecanismo de reação do MB para a predição de chamas de produtos C_3 - C_4 não pré-misturados, como um modelo para o biodiesel. Ali et al. [3] relataram um estudo detalhado das vias térmicas de decomposição unimolecular de MB, cujos resultados podem ser utilizados como base para futuras implementações do biodiesel a partir de ésteres com cadeia alquílica mais longa.

No entanto, estudos mostram que devido à sua cadeia curta, o MB não reproduz de forma satisfatória o comportamento do coeficiente de temperatura negativo e as características iniciais de formação do CO_2 do biodiesel real. Portanto, esse pode não ser um substituto adequado para estudos de combustão envolvendo biodiesel [44].

A maioria dos estudos fundamentais em biodiesel concentra-se em alguns substitutos autônomos com $5 \leq C_n \leq 11$, onde n é o número de carbonos. Estudos de ésteres alquílicos pequenos, com $C_n \leq 5$, também são relativamente escassos, embora sejam de grande relevância, pois podem auxiliar no desenvolvimento sistemático e na validação de modelos cinéticos de suas contrapartes maiores.

Apesar das estruturas simples destes pequenos ésteres ($C_n \leq 5$), eles contêm grupos estruturais funcionais que levam em conta efeitos específicos do combustível, observados na combustão do biodiesel. A presença de átomos de oxigênio em um combustível, adiciona complexidade ao seu mecanismo de combustão, o que pode ter implicações práticas consideráveis. Em particular, a força da ligação $C - H$ no grupo adjacente CH_2 para a função $C = O$ em ésteres alquílicos, são

consideravelmente menores do que em ligações secundárias de $C - H$ encontrados em hidrocarbonetos fósseis [129].

A natureza de um mecanismo cinético químico detalhado é intrinsecamente hierárquica [37]. Através dessa afirmação e iniciando com espécies contendo alguns átomos, para os quais o mecanismo de reação é relativamente simples, pode-se construir mecanismos para moléculas de combustível maiores. Grana et al. [47] utilizou uma abordagem hierárquica semelhante para obter um mecanismo semi detalhado para o MB.

O mecanismo detalhado para a combustão do MB escolhido para este trabalho, foi proposto por Dooley et al. [37], o qual possui 1549 reações elementares com 275 espécies químicas.

Com base nos mecanismos esqueletos para o MB, os quais se encontram nas pesquisas realizadas por Lu et al. [78], Pepiot-Desjardins et al. [94], Luo et al. [81] e Quan-De [104], seguem na Tabela 2.2 algumas reações contendo parte da cadeia principal para a combustão desse combustível.

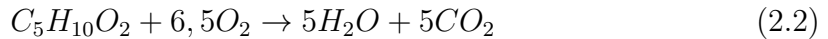
Tabela 2.2: Reações que envolvem parte da cadeia principal para a combustão do MB; as unidades são mol, cm^3 , s, K e cal/mol.

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|---|----------|---------|-------|
| 1 | $C_5H_{10}O_2 + O_2 = HO_2 + MB4J$ | 3.00E+13 | 0.00 | 52800 |
| 2 | $C_5H_{10}O_2 = CO_2 + nC_3H_7 + CH_3$ | 0.50E+17 | 0.00 | 86800 |
| 3 | $C_5H_{10}O_2 + H = CH_3OCHO + nC_3H_7$ | 0.10E+11 | 0.00 | 4000 |
| 4 | $C_5H_{10}O_2 + H = C_5H_9O_2 + H_2$ | 0.10E+13 | 0.00 | 7925 |
| 5 | $C_5H_9O_2 = C_5H_8O_2 + H$ | 0.10E+15 | 0.00 | 42000 |
| 6 | $C_5H_8O_2 + H = C_4H_6O_2 + CH_3$ | 0.12E+11 | 0.00 | 2000 |
| 7 | $C_4H_6O_2 = C_2H_3 + CH_3 + CO_2$ | 0.20E+17 | 0.00 | 85000 |
| 8 | $C_4H_6O_2 + H = C_2H_3CHO + CH_3O$ | 0.20E+11 | 0.00 | 3000 |

Tabela 2.2: (continua)

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|--|----------|---------|-------|
| 9 | $C_2H_3CHO + OH = C_2H_3CO + H_2O$ | 9.24E+06 | 1.50 | -962 |
| 10 | $C_2H_3CO = C_2H_3 + CO$ | 2.04E+14 | 0.40 | 31450 |
| 11 | $C_2H_3 + O_2 = C_2H_2 + HO_2$ | 5.19E-15 | -1.26 | 3310 |
| 12 | $CH_3OCHO + OH = H_2O + CH_2OCHO$ | 0.52E+10 | 0.97 | 1590 |
| 13 | $CH_3OCHO + CH_3O = CH_3OH + CH_2OCHO$ | 0.16E+12 | 0.00 | 7000 |
| 14 | $CH_2OCHO = CH_3OCO$ | 0.26E+12 | -0.03 | 38180 |
| 15 | $CH_3OCO + CH_3O_2 = CH_3O + CH_3O_2 + CO$ | 0.70E+13 | 0.00 | -1000 |
| 16 | $CH_3OH + OH = CH_2OH + H_2O$ | 0.71E+07 | 1.80 | -596 |
| 17 | $CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$ | 0.55E+11 | 0.00 | 2424 |
| 18 | $CH_2O + O = HCO + OH$ | 0.42E+12 | 0.57 | 2762 |
| 19 | $HCO + H = CO + H_2$ | 0.73E+14 | 0.00 | 0 |
| 20 | $HCO + OH = CO + H_2O$ | 0.10E+15 | 0.00 | 0 |
| 21 | $CO + HO_2 = CO_2 + OH$ | 0.30E+14 | 0.00 | 23000 |
| 22 | $CO + OH = CO_2 + H$ | 0.14E+00 | 1.95 | -1347 |

A reação global de uma única etapa para chamas de MB é dada pela equação (2.2):



cuja taxa $\omega = A \exp(-E/RT) [MB]^m [O_2]^n$, tem como parâmetros $A = 2,54 \times 10^{-20}$, $E = -55580$, $m = 0,140$ e $n = -1,45$, ajustados experimentalmente [51].

2.2 Mecanismos Cinéticos Detalhados

Na década de 1970 foram modeladas as primeiras chamas de combustíveis simples como o hidrogênio, monóxido de carbono, metano e metanol. Estes estudos continuam sendo realizados, contribuindo para o entendimento da combus-

tão de combustíveis mais complexos [49]. Os primeiros mecanismos foram obtidos e publicados em meados da década de 1980 para chamas de metano pré-misturadas e não pré-misturadas e, pouco tempo depois, estes mecanismos foram usados na análise assintótica e numérica [89].

Esquemas cinéticos detalhados são formados por inúmeras etapas elementares. Para o metanol, considera-se aproximadamente 129 reações elementares e 23 espécies químicas [83, 16]. O mecanismo de combustão do metano, o mais simples dos hidrocarbonetos, apresenta mais de 300 reações e 30 espécies [71, 77]. Para a oxidação do isooctano, frequentemente são utilizadas 3600 reações entre 860 espécies [27]. No caso do mecanismo detalhado para o MF, apresentado no trabalho de Fisher et al. [41], esse possui cerca de 950 reações entre 176 espécies. Já o mecanismo para o MB, proposto por Dooley et al. [37], contém 1549 reações e 275 espécies químicas. Herbinet et al. [55] desenvolveu um mecanismo cinético detalhado para o MD, consistindo de 3012 espécies e 8820 reações. Para o mecanismo do MO gerado pelo software EXGAS, há cerca de 6000 espécies entre 50000 reações [25].

A modelagem de sistemas de reações complexos tem se tornado cada vez mais importante no desenvolvimento, análise e controle nos processos de reação química. Para alguns sistemas, grandes conjuntos de reações relevantes foram identificados para uso em simulações [82]. Para outros, a disponibilidade da computação avançada permitiu a geração automática de mecanismos de reação e seus modelos, com base em descrições computacionais dos tipos de reações que ocorrem no sistema [92].

De acordo com Peters et al. [97], existem algumas desvantagens em se tratando de mecanismos detalhados com grandes dimensões. Uma delas é que os recursos computacionais disponíveis atualmente, ainda limitam a utilização destes mecanismos em determinadas aplicações de combustão, principalmente em combustão turbulenta. Outro inconveniente, é que tais modelos contêm grande número de parâmetros cinéticos desconhecidos [92] e, uma vez que, existam dúvidas sobre os

valores de cada parâmetro, tem-se maior incerteza nas previsões de um mecanismo detalhado, do que em um mecanismo reduzido. Desta forma, mecanismos de reação simplificados são usualmente adotados para descrever os processos de combustão.

2.3 Redução de Mecanismos Cinéticos

De acordo com a complexidade e o tamanho que alguns modelos de reação podem assumir, especialmente no caso dos componentes do biodiesel, é fundamental o desenvolvimento de mecanismos reduzidos para a combustão. Além disso, existem mais razões para utilizar mecanismos reduzidos como, o entendimento físico e a diminuição da rigidez do sistema de equações resultante, caracterizada pela grande disparidade nas escalas de tempo [67]. Visa-se a redução do tempo computacional envolvido nas simulações de chamas turbulentas [122].

Segundo Turányi [121], existem três tipos de espécies em um mecanismo: as espécies importantes ou alvos (*targets*), cujas reproduções precisas dos perfis das concentrações seguem diretamente do objetivo da investigação; as espécies necessárias, em que suas concentrações são exigidas para que se obtenham as concentrações das espécies importantes; e as espécies redundantes, as quais podem ser eliminadas do mecanismo sem consequências significativas para as aplicações desejadas.

Neste sentido, existem duas categorias principais de técnicas de redução para mecanismos cinéticos de reação: a análise das escalas de tempo e a geração de mecanismos esqueletos [80]. A primeira é usada como um estágio final de redução, e visa reduzir a rigidez (*stiffness*) do sistema de equações, enquanto a segunda, busca a eliminação de algumas reações de acordo com o grau de acoplamento das espécies ou da sensibilidade das variáveis do sistema em relação aos parâmetros.

Pesquisas utilizando o MF têm sido desenvolvidas no estudo de sua formação e, em alguns processos de combustão como, por exemplo, as contribuições dadas por Fisher et al. [41], Dooley et al. [38], West et al. [126], Jogunola et al. [61], Alzueta et al. [7], Diévarit et al. [35], Christensen et al. [24] e Li et al. [72].

Diversas estratégias vêm sendo aplicadas na obtenção de mecanismos reduzidos para diferentes compostos. Para redução do mecanismo cinético detalhado do MB, têm-se os trabalhos realizados por Lu et al. [78], Brakora et al. [18], Liu et al. [76], Akih-Kumgeh et al. [5], Akih-Kumgeh et al. [4], Quan-De et al. [104], Lin et al. [73], Lee et al. [130], entre outros.

2.3.1 Directed Relation Graph (DRG)

O método DRG, desenvolvido por Lu et al. [78, 80, 79], é utilizado na geração de mecanismos esqueletos a partir dos mecanismos detalhados. O objetivo do modelo consiste na determinação do grau de acoplamento entre as espécies de um mecanismo cinético, de forma a eliminar as espécies pouco relacionadas com as espécies consideradas importantes. É uma ferramenta simples e rápida para a eliminação de espécies redundantes de mecanismos detalhados, sendo a importância da espécie no mecanismo determinada pela influência da eliminação dessa espécie para as espécies alvo [9].

De acordo com o grafo da Figura 2.5, cada ponto (vértice) representa uma espécie e existe uma aresta dirigida do vértice A para o vértice B ($A \rightarrow B$) se, e somente se, a eliminação da espécie B pode induzir, diretamente, a um erro significativo na taxa de produção da espécie A . A seta indica a direção de dependência de uma espécie em outra, cuja largura determina a força desta dependência.

Em um mecanismo com I reações elementares, o coeficiente r_{AB} que quantifica a contribuição normalizada da espécie B para a taxa de produção da

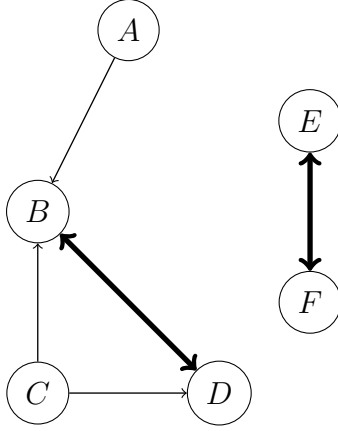


Figura 2.5: Configuração típica do método DRG [78].

espécie A , é definido por:

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i=1,I} |\nu_{A,i} \omega_i \delta_{Bi}|}{\sum_{i=1,I} |\nu_{A,i} \omega_i|} \quad (2.3)$$

onde os índices A e B representam as espécies identificadas, i é a i -ésima reação, $\nu_{A,i}$ o coeficiente estequiométrico da espécie A na i -ésima reação, ω_i a taxa da reação e δ_{Bi} determinado por:

$$\delta_{Bi} = \begin{cases} 1 & , \text{ se a } k\text{-ésima reação elementar envolver a espécie } B, \\ 0 & , \text{ caso contrário.} \end{cases} \quad (2.4)$$

A partir de uma espécie importante A , o objetivo do DRG é eliminar do mecanismo espécies nas quais o coeficiente r_{AB} é menor que um limiar (ε) especificado. Portanto, para cada espécie A , existe um grupo de espécies que são acessíveis a partir de A e, esse conjunto de espécies é definido como conjunto dependente de A , denotado por S_A .

No trabalho desenvolvido por Luo et al. [81], a dependência da espécie A na espécie B foi descrita como:

$$r_{AB} = \frac{\max_i |\nu_{A,i} \omega_i \delta_{Bi}|}{\max_i |\nu_{A,i} \omega_i|} \quad (2.5)$$

Pode-se notar que a definição de r_{AB} na equação (2.5) difere sutilmente da definição do método DRG original, cujo operador somatório é substituído aqui pelo operador \max . A principal razão dessa mudança é lidar de maneira mais eficiente com um número maior de isômeros presentes nos mecanismos cinéticos.

Tem-se que a escolha do valor limite para r_{AB} no método DRG original é inversamente afetado pelo número de isômeros no grupo. Assim, para um grupo de isômeros importantes, os valores de r_{AB} podem ser proporcionais ao tamanho do grupo. Logo, grandes grupos de isômeros tendem a resultar em pequenos valores de r_{AB} , de modo que a tolerância deve ser especificada para evitar a eliminação de isômeros importantes [81].

2.3.2 Depth First Search (DFS)

Dependendo do parâmetro limiar escolhido, podem ocorrer falhas na cadeia principal obtida através do DRG, havendo necessidade da utilização de técnicas relacionadas de busca para grafos como, por exemplo, o método DFS que visa estabelecer as espécies da cadeia principal [14, 26]. Neste caso, para cada espécie de partida A do grafo obtido anteriormente, é aplicado o DFS para determinar o conjunto S_A .

Ao identificar o conjunto dependente para cada espécie de partida, as espécies que constituem o mecanismo esqueleto serão a união desses conjuntos dependentes. Logo, a reação elementar do mecanismo esqueleto pode ser obtida através da eliminação de todas as reações elementares do mecanismo detalhado que não contém quaisquer das espécies do mecanismo esqueleto.

O conjunto de vértices iniciais não necessita conter todas as espécies principais do mecanismo. Ao invés disso, é suficiente iniciar com apenas algumas espécies alvo para identificar todas as espécies no mecanismo esqueleto. Isso porque as outras espécies principais, tais como o oxidante, produtos e principais radicais

são necessários ao combustível, quer diretamente ou indiretamente. Dessa forma, elas podem ser adicionadas em um conjunto com as outras espécies importantes automaticamente via método DFS.

Nos casos em que vários vértices de partida são necessários, o método DFS pode ser aplicado a cada um deles e, assim, a coleção de todos os vértices reconhecidos constituem o conjunto de espécies do mecanismo esqueleto.

A principal vantagem da utilização do DFS é que ele permite que, dentre as várias rotas possíveis, obter um mecanismo esqueleto estabelecendo o caminho principal para determinar os produtos principais da combustão (H_2O , CO_2 , CO e H_2). As espécies relacionadas com o caminho principal podem ser usadas como espécies alvo quando se utiliza as técnicas DRG, reduzindo o esforço computacional para se obter o mecanismo esqueleto.

Após as espécies principais terem sido identificadas, as reações envolvendo qualquer uma das espécies eliminadas são removidas e o mecanismo esqueleto é gerado. Na Figura 2.6, tem-se uma representação da metodologia DFS.

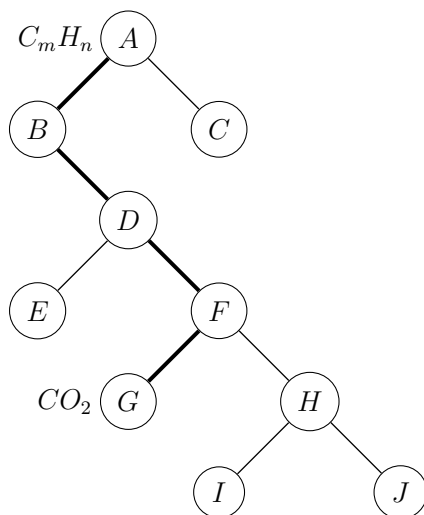


Figura 2.6: Esquema DFS [14].

2.4 Inteligência Artificial (IA)

Os sistemas de inteligência artificial são amplamente aceitos como uma tecnologia que oferece uma maneira alternativa de lidar com problemas complexos e mal definidos. Eles podem aprender com exemplos, são tolerantes a falhas no sentido de que são capazes de lidar com dados ruidosos e incompletos, são capazes de lidar com problemas não lineares e, uma vez treinados, podem realizar previsões e generalizações em alta velocidade. Tais sistemas têm sido utilizados em diversas aplicações em controle, robótica, reconhecimento de padrões, previsões, medicina, sistemas de energia, processos de combustão, manufatura, otimização, processamento de sinais e ciências sociais/psicológicas [62].

Em Modelagem Matemática, a inteligência artificial pode ser usada na implementação de mapeamentos complexos e identificação de sistemas. Os sistemas de IA abrangem várias áreas como: sistemas especialistas, Redes Neurais Artificiais, algoritmos genéticos, Lógica *Fuzzy* e vários sistemas híbridos, que podem combinar duas ou mais técnicas [62].

A maioria dos algoritmos e técnicas em IA são modelados do ponto de vista da manipulação de sistemas. Isso significa que tais algoritmos são explorados no contexto de entradas e saídas. Nenhum algoritmo é útil isoladamente, mas fornece uma perspectiva de como ele interage com seu ambiente (amostragem de dados, filtragem e redução) e também, como ele manipula ou altera seu ambiente. Portanto, o algoritmo depende da compreensão do ambiente e, da mesma forma, de uma maneira de manipulá-lo. Essa abordagem de sistemas ilustra o lado prático dos algoritmos e técnicas de inteligência artificial e identifica como utilizar o método no mundo real [43].

Segundo Haykin [54], Redes Neurais Artificiais (RNAs) são inspiradas pelo comportamento grosseiro dos neurônios biológicos no cérebro e pelo desejo de imitar e entender seu poder computacional. A teoria da rede neural (RN), formaliza

o funcionamento dos neurônios biológicos como circuitos de integração linear com um limiar sigmoide ou outra função de ativação monótona. Deve-se entender que esta visão geral não abrange todos os modelos de rede neural rigorosamente, mas descreve apenas aqueles que são uma inspiração primária para a implementação do chamado *perceptron* químico e rede química de compartilhamento múltiplo.

2.4.1 Histórico das Redes Neurais Artificiais

As redes neurais artificiais têm sua evolução baseada na contribuição individual de inúmeros pesquisadores, destacando-se entre eles as publicações de McCulloch [85], Kuhn [64] e Rosenblatt [107]. Estes trabalhos introduziram o primeiro modelo de redes neurais simulando “máquinas”, o modelo básico de rede de auto organização e o modelo *Perceptron* de aprendizado supervisionado, respectivamente.

Alguns pesquisadores da área de redes neurais entendem que ocorreram poucas pesquisas na área durante os anos 60 e 70. Um novo progresso significativo reiniciou com a publicação dos trabalhos de Hopfield [56], relatando a utilização de redes simétricas para otimização e de Rumelhart et al. [108], que introduziram o poderoso algoritmo de retropropagação (*backpropagation*).

Na Tabela 2.3, têm-se cronologicamente alguns dos principais pesquisadores na área de Redes Neurais Artificiais.

2.4.2 Classificação das Redes Neurais

A propriedade de importância primordial para uma Rede Neural (RN) é a sua habilidade de “aprender” a partir de seu ambiente e de “melhorar” o seu desempenho através da aprendizagem. A melhoria do desempenho ocorre com o tempo de acordo com alguma medida pre-estabelecida. Uma RN aprende acerca do seu ambiente através de um processo iterativo de ajustes aplicados a seus pesos

Tabela 2.3: Principais pesquisadores na área de RNAs entre 1943 e 1969.

| Período | Pesquisadores | Contribuições |
|---------|-------------------------------|-----------------------------------|
| 1943 | McCulloch e Pitts | Modelo de RN simulando “máquinas” |
| 1949 | Donald Hebb | Modelo de RN auto-organização |
| 1958 | John Von Neumain | <i>The computer and the brain</i> |
| 1956 | Albert Utley | <i>Informons</i> |
| 1958 | Frank Rosenblatt | Modelo geral de McCulloch/Pitts |
| 1959 | Bernard Widrow e Marcian Hoff | <i>Adaline and Madaline</i> |
| 1969 | Marvin Minsky e Papert | Livro “ <i>Perceptrons</i> ” |

sinápticos e níveis de bias. De uma maneira ideal, a rede se torna mais instruída sobre o seu ambiente após cada iteração do processo de aprendizagem [53].

A forma mais comum de classificação das redes neurais é através do método de aprendizagem, ou seja, se este é estático ou dinâmico, supervisionado ou não supervisionado. As redes neurais estáticas que possuem um determinado número de neurônios, respondem instantaneamente para as entradas da rede. Este mapeamento estático de entrada-saída é bem adequado para aplicações em que os vetores de entrada e saída representam padrões espaciais independentes do tempo. A ausência de *feedback* em redes neurais estáticas garante que essas redes sejam condicionalmente estáveis [115].

Diferentemente de uma rede neural estática, uma rede neural dinâmica emprega um *feedback* extensivo entre os neurônios de uma camada e/ou entre as camadas da rede. Esse *feedback* implica que a rede possui características de memória local. Assim, os caminhos direcionados das saídas até as entradas identificam respostas do tipo recursivas, ou seja, os pesos são ajustados, a saída é recalculada e o processo volta a ser repetido. Geralmente, as estruturas das redes dinâmicas podem ser classificadas em duas categorias. A primeira categoria engloba as estruturas baseadas na dinâmica dos neurônios simples como uma extensão das redes

neurais estáticas. Já a segunda, consiste das estruturas desenvolvidas com base nas interações excitatórias (positivas) e/ou inibitórias (negativas) [115].

Por outro lado, redes dinâmicas também podem ser classificadas como redes supervisionadas ou não supervisionadas, dependendo como são condicionadas. Uma comparação pode ser feita nos métodos de aprendizado dinâmico com condicionamento em psicologia. O aprendizado não supervisionado é análogo a este condicionamento, o qual reforça o estímulo ao relacionamento aprendido. Neste, é fornecida uma entrada a quem está aprendendo que reage com uma saída. Este aprendizado é repetido até que seja decidido que o elemento que está aprendendo tenha aprendido o relacionamento. Pensa-se, então, que o elemento consegue associar as entradas e decidir qual será a saída apropriada, eventualmente uma nova entrada dará a mesma saída [53].

Já o aprendizado supervisionado é a forma mais usada em RN, normalmente realizado pelo algoritmo de retropropagação do erro. O aprendizado supervisionado é análogo ao condicionamento operante em psicologia, no qual as respostas são reforçadas e não os estímulos. Para se ter o aprendizado supervisionado são necessárias amostras conhecidas. As saídas são calculadas de acordo com as entradas fornecidas à rede. O supervisor compara a saída da rede com a saída desejada e determina em que nível a rede deve ser “excitada” ou “inibida”. Então a rede modifica seu comportamento de acordo com a estratégia de supervisionamento [48].

O algoritmo de retropropagação usa este conceito na forma de um gradiente regressivo. Este move a rede de uma superfície de erro desconhecido para um mínimo local ou global. O gradiente e sua direção são determinados por cálculo através de uma função de erro. Este erro retorna através da rede para determinar como os pesos devem ser ajustados para um melhor comportamento [48].

Através da construção da rede e seleção dos seus pesos, qualquer função multidimensional ou associação entre entradas e saídas da rede pode ser aprendida pela mesma [53]. Na Figura 2.7, tem-se a classificação das redes neurais.

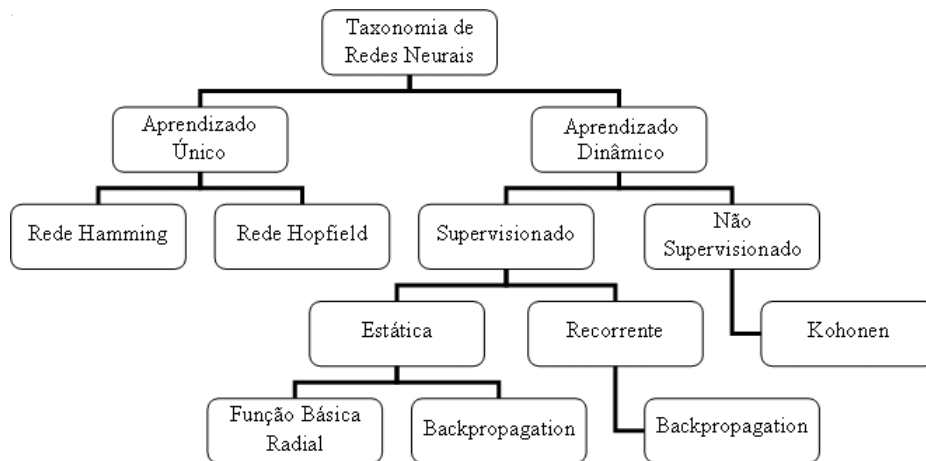


Figura 2.7: Taxonomia das Redes Neurais.

Segundo Haykin [54], a propriedade mais importante das redes neurais é a habilidade de aprender com seu ambiente e com isso melhorar seu desempenho. O aprendizado da rede (treinamento) é feito através de um processo iterativo de ajustes de seus pesos. O aprendizado ocorre quando a rede neural atinge uma solução generalizada para uma classe de problemas.

Denomina-se algoritmo de aprendizado a um conjunto de regras bem definidas para a solução de um problema de aprendizado. Existem vários tipos de algoritmos de aprendizado específicos para determinados modelos de RN. Estes algoritmos diferem entre si principalmente pelo modo como os pesos são modificados.

A rede neural se baseia nos dados para extrair um modelo geral [54]. Portanto, a fase de aprendizado deve ser rigorosa e verdadeira, a fim de se evitar modelos espúrios. Todo o conhecimento de uma rede neural está armazenado nas sinapses, ou seja, nos pesos atribuídos às conexões entre os neurônios. É indicado que o total dos dados seja dividido aleatoriamente em três grupos sem repetição,

de modo que a rede aprenda as regras e não decore exemplos. Assim, têm-se o conjunto de treinamento da rede neural (60% dos dados), o conjunto de testes (20% dos dados) e o conjunto para validação (20% dos dados) [117]. O objetivo dos últimos dois conjuntos é fazer com que o modelo possa “deduzir” corretamente o inter-relacionamento entre os dados.

2.4.3 Perceptron

O *perceptron*, introduzido por Rosenblatt [107], é um tipo inicial de rede neural artificial [106]. Apesar de todas as simplificações, este é capaz de um aprendizado não trivial e forma a base das redes neurais *feedforward* mais complexas.

Um *perceptron* processa um vetor de sinais de entrada $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$, $x_i \in \mathbb{R}$, e produz uma saída y com base na configuração de seus pesos $\mathbf{w} = (w_1, \dots, w_n)$, como mostra a Figura 2.8.

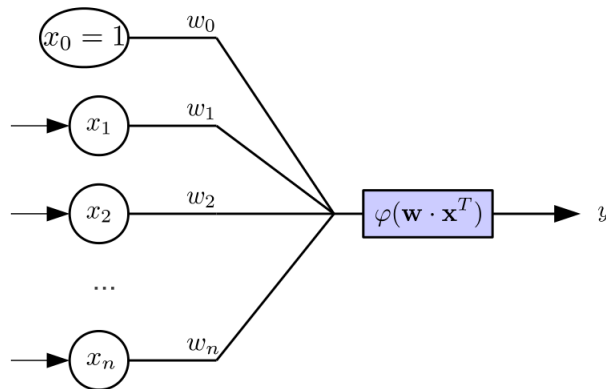


Figura 2.8: Modelo de um *perceptron*. Uma função de ativação φ processa o produto dos pesos e entradas $\mathbf{w} \cdot \mathbf{x}^T$, produzindo a saída y .

Mais precisamente, um *perceptron* calcula primeiro a integração linear dos pesos \mathbf{w} e entradas \mathbf{x} , de acordo com a equação (2.6):

$$v = \sum_{i=0}^n w_i \cdot x_i \quad (2.6)$$

Logo após, transfere o resultado v para uma função de ativação $\varphi : \mathbb{R} \rightarrow [0, 1]$ ou $\varphi : \mathbb{R} \rightarrow [-1, 1]$, que produz a saída final y . O peso w_0 , chamado *bias* ou *offset*, sempre contribui para uma saída, uma vez que sua entrada associada x_0 é igual a constante 1.

De acordo com Minsky et al. [87], um *perceptron* pode classificar apenas funções linearmente separáveis, as quais uma linha reta ou, no caso geral, um hiperplano pode dividir as entradas em duas classes. Ao combinar vários *perceptrons*, pode-se construir uma rede *perceptron* multicamadas, também conhecida como rede *feedforward* multicamadas [54], que supera o problema de separabilidade linear e de fato se torna um aproximador universal [58].

2.4.4 Aprendizagem Supervisionada

Segundo Rojas [106], o aprendizado do *perceptron* é um tipo de aprendizado supervisionado, onde um conjunto de dados de treinamento consistindo de pares entrada-saída $T = \{(x_1, d_1), \dots, (x_m, d_m)\}$, caracteriza o comportamento alvo do sistema. Durante cada etapa do processo de aprendizagem, um *perceptron* absorve uma amostra do treinamento (\mathbf{x}, \mathbf{d}) .

Se no estado atual do *perceptron* (pesos atuais), houver uma discrepância entre a saída real y e a saída desejada d , o erro retornará ao *perceptron* e acionará uma adaptação dos pesos envolvidos. A adaptação de um peso w_i para a amostra de treinamento (\mathbf{x}, \mathbf{d}) , no tempo t , é definido conforme equação (2.7):

$$w_i(t+1) = w_i(t) + \eta(d - y(t))x_i \quad (2.7)$$

onde $\eta \in (0, 1]$ é a taxa de aprendizagem.

Caso o erro $d - y$ detectado for tal que $|d - y| > 0$, o peso w_i muda para a saída desejada proporcionalmente ao seu sinal de entrada x_i . Se uma entrada for tal que $x_i = 0$, o peso w_i não está envolvido na saída global y e, portanto,

permanece inalterado. Inicialmente, aos pesos são fornecidos pequenos valores aleatórios. O processo de adaptação dos pesos continua até que o erro cumulativo de várias amostras de treinamento consecutivas fique abaixo do limiar de erro ou, alternativamente, um número fixo de iterações (épocas) seja atingido. Após um treinamento, o desempenho é avaliado em relação a um conjunto de testes, que pode incluir diferentes pares de entrada e saída do domínio em questão.

2.4.5 Rede Neural Feedforward

Uma rede neural *feedforward* é uma rede acíclica, composta por *perceptrons* (neurônios) organizados em camadas. Para o chamado *forwardfeed*, uma entrada x é alimentada nos neurônios da camada de entrada, cujas saídas se tornam entradas para a próxima camada (oculta ou intermediária) e, assim por diante, até que a camada final (saída) contendo um único neurônio de saída produza o resultado [54]. A fórmula para o neurônio i é dada pela equação (2.8):

$$\varphi \left(\sum_{j=1}^n x_j w_{ij} \right) \quad (2.8)$$

onde w_{ij} é o peso vindo do neurônio j (camada anterior) para o neurônio i , φ é a função de ativação e x_j é a saída do neurônio j ou, a entrada, se este estiver localizado na camada de entrada.

A chamada regra delta consiste de dois estágios. O primeiro, calcula o erro cumulativo de cada neurônio através da retropropagação. Começando com o neurônio de saída, o erro δ é calculado por $d - y$, onde d é a saída desejada. Então, retrocedendo camada por camada, o erro para cada neurônio é calculado. Agora, considerando o único neurônio i na camada oculta, o erro que se propaga do neurônio k na próxima camada é ponderado. O erro global para o neurônio i é, então, a combinação linear dos erros ponderados dos neurônios da camada seguinte, conectados ao neurônio j e da sensibilidade (primeira derivada) da função de ativação

φ em relação ao produto pontual do peso da entrada v , como mostra a equação (2.9):

$$\delta_i = \varphi'(v_i) \sum_{k=1}^n \delta_k w_{ki} \quad (2.9)$$

onde a derivada da função de ativação $\varphi'(v_i)$ com $v_i = \sum_j x_j w_{ij}$, é dada por $y(1-y)$ para a função logística $\varphi(v) = (1 + e^{-v})^{-1}$ e $(1+y)(1-y)$ para a função tangente hiperbólica $\varphi(v) = \tanh(v)$.

Depois que todos os erros tiverem sido calculados, os pesos de cada neurônio são atualizados, de acordo com a equação (2.10):

$$\Delta w_{ij} = \eta \delta_i x_j \quad (2.10)$$

2.4.6 Arquiteturas da Rede Neural Artificial

Existem algumas arquiteturas para RNAs que foram aplicadas por vários pesquisadores. Rumelhart et al. [108] demonstraram que é possível treinar redes neurais com camadas intermediárias, resultando no modelo de redes neurais artificiais mais utilizado atualmente, as chamadas redes *Perceptron* Multicamadas (*Multi Layer Perceptron* - MLP).

Segundo Graupe [48], as arquiteturas do tipo MLP constituem os modelos de redes neurais artificiais mais utilizados e conhecidos. Tipicamente, esta arquitetura consiste de um conjunto de unidades sensoriais que formam uma camada de entrada, uma ou mais camadas intermediárias de unidades computacionais e uma camada de saída. Os sinais de entrada são propagados camada a camada pela rede em uma direção positiva, ou seja, da entrada para a saída. Esta arquitetura representa uma generalização do *perceptron* apresentado anteriormente.

A Figura 2.9 apresenta uma arquitetura do tipo MLP com duas camadas intermediárias. A rede apresentada como exemplo possui todas as conexões, o que significa que um neurônio em qualquer camada da rede está conectado a todas as

outras unidades (neurônios) na camada anterior. O fluxo de sinais através da rede é feito positivamente, da esquerda para a direita, camada a camada.

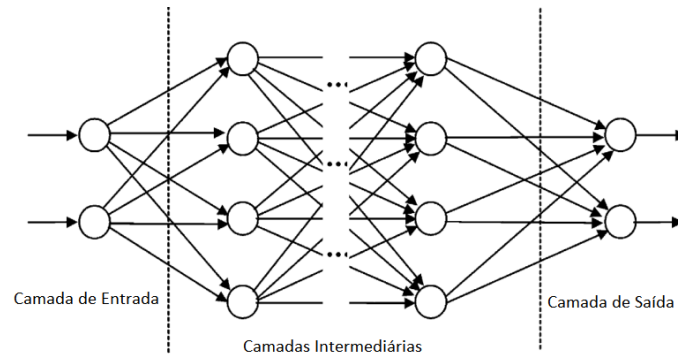


Figura 2.9: Diagrama esquemático de uma rede neural *feedforward* multicamadas (Adaptado de Kalogirou [62]).

Na Tabela 2.4, encontram-se algumas funções de transferência tipicamente utilizadas na construção das RNAs.

As redes do tipo MLP têm sido utilizadas com sucesso para a solução de vários problemas envolvendo elevada não linearidade. Seu treinamento é do tipo supervisionado e utiliza um algoritmo de retropropagação do erro (*error backpropagation*). Esse algoritmo é baseado numa regra de aprendizagem que “corrige” o erro durante o treinamento [53].

Tabela 2.4: Funções de Transferência

| Função | Características | Equação |
|-----------------------------|---|--|
| Linear | Usada tipicamente para <i>buffers</i> de entrada e saída de dados. É usada também em BSB e Hopfield. | $\varphi(v) = v$ |
| Sinal | Usada em paradigmas como <i>perceptron</i> . | $\varphi(v) = \begin{cases} +1, & \text{se } v \geq 0 \\ -1, & \text{se } v < 0 \end{cases}$ |
| Passo | Pode ser usada no lugar da função de transferências <i>Perceptron</i> ou em BAM baseada em 0. | $\varphi(v) = \begin{cases} +1, & \text{se } v \geq 0 \\ 0, & \text{se } v < 0 \end{cases}$ |
| Hopfield e BAM | Usada em redes Hopfield e BAM. Caso $v = 0$, o valor de saída do EP é igual ao valor anteriormente calculado. | $\varphi(v) = \begin{cases} +1, & \text{se } v > 0 \\ -1, & \text{se } v < 0 \\ \text{inalterado,} & \text{se } v = 0 \end{cases}$ |
| Logística ou Sigmoide | Função de transferência sigmoide usada tradicionalmente em redes <i>feedforward</i> de aprendizagem <i>backpropagation</i> . Usada também em redes Hopfield, BAM e BSB. | $\varphi(v) = \frac{1}{1 + e^{-av}}$ |

No próximo capítulo, apresentam-se os procedimentos utilizados na redução dos mecanismos cinéticos objetos desse estudo, além dos mecanismos esqueletos obtidos dessa metodologia. Também, a formulação dos problemas relacionados à escoamentos de chamas difusivas, os quais servirão de suporte para efeitos de validação dos modelos propostos.

3 METODOLOGIA

As simulações de mecanismos cinéticos detalhados necessitam de grandes recursos computacionais pela existência de radicais altamente reativos que induzem rigidez significativa no sistema de equações governantes, devido às diferenças nas escalas de tempo entre as espécies. Conseqüentemente, existe a necessidade de desenvolver, a partir desses mecanismos detalhados, os correspondentes mecanismos esqueletos com menos variáveis e rigidez moderada, mantendo a precisão e abrangência dos mecanismos originais [79].

Assim, neste capítulo serão apresentadas as estratégias e metodologias empregadas na obtenção dos mecanismos cinéticos esqueletos a partir dos mecanismos detalhados do MF e MB, bem como o modelo utilizado na fase final de redução desses mesmos mecanismos esqueletos.

Tanto os procedimentos para redução dos mecanismos cinéticos, quanto as simulações numéricas para fins de validação dos resultados obtidos, foram implementados em linguagem Fortran 90. Para isso, foram utilizados os computadores do Laboratório Integrado de Computação Científica do Instituto de Matemática e Estatística (LICC/IME - UFRGS), cujas configurações de hardware foram as seguintes: Processador Intel(R) Core(TM) i7-4820K CPU 3.70 GHz e 32 GB de memória RAM.

3.1 Redução do Mecanismo para o MF via DRG e DFS

A metodologia empregada inicialmente para a redução do mecanismo cinético detalhado do MF, foi a técnica DRG desenvolvida por Luo et al. [81]. Desta forma, de acordo com a equação (2.1), considera-se a expressão para a taxa

de produção líquida de uma espécie A do mecanismo, dada por $\dot{\omega}_A$:

$$\dot{\omega}_A = \sum_{i=1, I} v_{A,i} \omega_i \quad (3.1)$$

$$\omega_i = k_{fi} \prod_{j=1}^k C_j^{\nu'_{ij}} - k_{bi} \prod_{j=1}^k C_j^{\nu''_{ij}} \quad (3.2)$$

$$k_{fi} = \left[A_i T^{n_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \right] F_i \quad (3.3)$$

onde os índices i e j denotam, respectivamente, a i -ésima reação elementar e a j -ésima espécie, $v_{A,i}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie A , ω_i é a taxa de produção, k_{fi} e k_{bi} são, respectivamente, as taxas de reação *forward* e *backward*, C_j a concentração molar, $C_j^{\nu'_{ij}}$ e $C_j^{\nu''_{ij}}$ são, respectivamente, os coeficientes estequiométricos *forward* e *backward*, A_i o fator de frequência, T a temperatura, n_i o expoente da temperatura, E_i a energia de ativação, R a constante dos gases ideais e F_i é um termo de correção que inclui as concentrações das espécies do terceiro membro, efeitos de queda e outros termos de correção especiais.

Antes da utilização do método DRG, decidiu-se determinar algumas espécies importantes a fim de obter resultados mais eficientes. Neste caso, escolheu-se o próprio combustível (CH_3OCHO), oxidante (O_2) e os principais produtos da combustão (H_2O e CO_2). Também foram consideradas algumas espécies da cadeia principal determinada por Bublitz [19], como CH_3OCO , CH_3O , HCO , HO_2 , CH_2O e CH_3OH , mostradas na Figura 3.1.

Após a aplicação desta metodologia no mecanismo cinético detalhado desenvolvido por Fisher et al. [41], tomando o valor do limiar igual a 0,1 (Subseção 2.3.1), obteve-se um mecanismo esqueleto com 116 reações elementares e 56 espécies químicas.

Porém, como esta modelagem é utilizada para identificar somente os acoplamentos indiretos como, por exemplo, das espécies S_1 e S_8 na Figura 3.2, uma

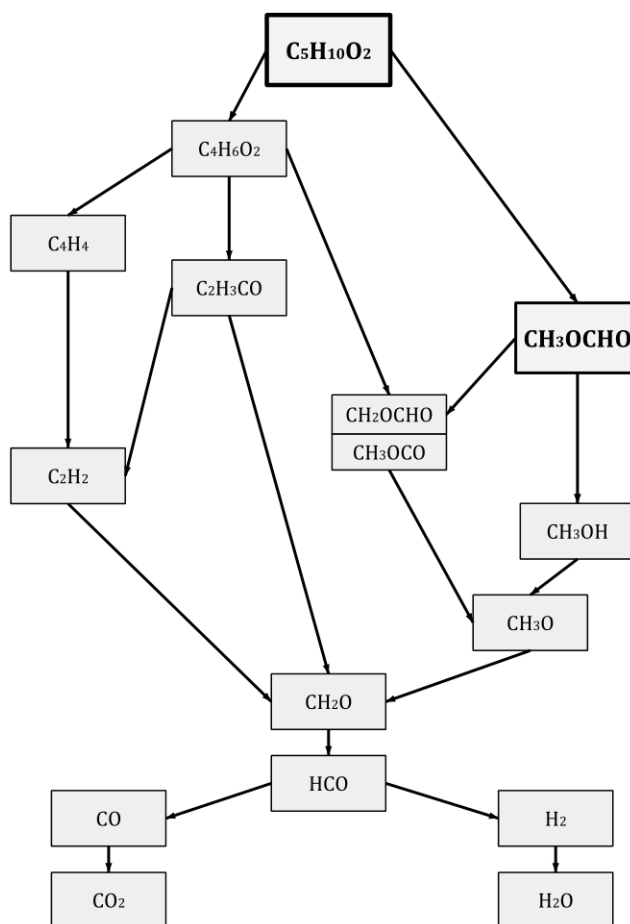


Figura 3.1: Cadeia principal para a combustão do MB [19].

técnica com algoritmo de busca para grafos, neste caso a técnica DFS, foi usada para estabelecer as espécies da cadeia principal [26].

A partir do mecanismo esqueleto determinado pelo método DRG, foi aplicada a técnica DFS cuja metodologia pode ser verificada em Bortoli et al. [14]. De acordo com o grafo da Figura 3.1, determinou-se um conjunto de espécies alvo para o MF formado por: CH_2OCHO , CH_3OCHO , CH_3OCO , CH_3O , HCO , CH_3 , HO_2 , H_2O_2 , CH_3OH , O , H_2O , CO_2 , H , O_2 e CO .

Seguindo o esquema do grafo mostrado na Figura 2.6, as principais etapas desta metodologia consistem em:

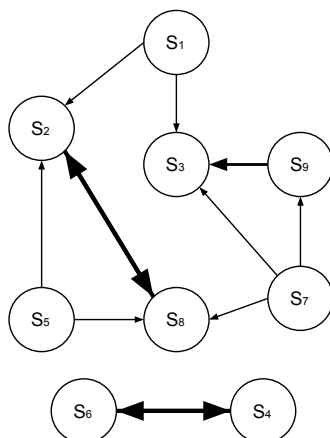


Figura 3.2: Acoplamento das espécies.

1º) Declarar duas listas de pesquisa, uma aberta e outra fechada;

2º) Adicionar o combustível A para a lista fechada e suas ramificações B e C para a lista aberta;

3º) Como B possui uma ramificação, mas não é uma espécie alvo, esta espécie será adicionada a lista fechada, e sua ramificação D para a lista aberta. Como C não possui uma ramificação e não é uma espécie alvo, esta permanece na lista aberta;

4º) Seguindo a mesma sistemática, podemos notar que a espécie G (CO_2) não possui ramificações, mas é uma espécie alvo, devendo então ser adicionada à lista fechada. O mesmo ocorrendo com as demais espécies alvo escolhidas anteriormente;

5º) O processo é finalizado quando as listas fechada e aberta são devidamente preenchidas, não havendo mais espécies para testar.

Assim, as espécies contidas na lista fechada correspondem à cadeia principal, cujas reações a que pertencem, devem ser mantidas no mecanismo esqueleto.

Por fim, o mecanismo cinético esqueleto para o MF oriundo deste procedimento é formado por 92 reações elementares e 43 espécies químicas.

3.2 Redução do Mecanismo para o MF via RNA

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando técnicas de inteligência artificial na modelagem e controle de processos envolvendo combustão. Por exemplo, têm-se pesquisas relacionadas nas áreas de: Algoritmos Genéticos, Lógica *Fuzzy*, Lógica *Neuro-Fuzzy*, Sistemas Híbridos e Redes Neurais Artificiais [62].

No que se refere a modelos de Redes Neurais Artificiais aplicados na área de Combustão, têm-se as contribuições desenvolvidas por Blasco et al. [11], Blasco et al. [12], Ihme et al. [59], Sen et al. [111], Sen et al. [112], Sen et al. [113], Zhou et al. [131], Porumbel et al. [101], Muralidharan et al. [90], Pereira et al. [95], Bortoli et al. [15], dentre outras.

3.2.1 Geração dos Dados de Amostra para o MF

De acordo com Kuo et al. [65] e Turns et al. [122], as equações diferenciais da cinética química podem ser escritas como:

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{C}, \mathbf{k}), \text{ com } \mathbf{C}(0) = \mathbf{C}_0 \quad (3.4)$$

onde $\mathbf{C}(t)$ é o vetor das concentrações e \mathbf{k} o vetor no qual cada componente é a velocidade específica, dada pela equação de Arrhenius modificada para cada reação considerada [65, 13], conforme equação (3.5):

$$k = AT^\beta \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.5)$$

onde A é o fator de frequência, β o expoente da temperatura, E a energia de ativação e R a constante dos gases ideais.

A equação (3.4) representa um sistema de EDOs não lineares (sistema *stiff*), cujo lado direito pode ser calculado a partir das taxas de reação, as quais podem gerar diferentes ordens de magnitude. Isto indica que o sistema é rígido e, portanto, difícil de ser resolvido computacionalmente. O número de equações no sistema de EDOs é igual a quantidade de espécies do mecanismo cinético e, devido o acoplamento dessas equações, faz-se necessário resolvê-las simultaneamente.

Segundo Turns [122], pode-se denotar o sistema de EDOs de primeira ordem que descreve a evolução do sistema químico no tempo t , partindo de condições iniciais conhecidas, da seguinte maneira:

$$\frac{d[Y_i](t)}{dt} = k_{fi}([Y_1](t), [Y_2](t), \dots, [Y_k](t)) \quad (3.6)$$

$$[Y_i](0) = [Y_i]_0 \quad (3.7)$$

onde Y_i denota a fração mássica de cada espécie i e k_{fi} o coeficiente de taxa da reação elementar direta.

Para sistemas nos quais as concentrações das espécies químicas são afetadas somente pelas transformações químicas, a taxa de reação química de cada espécie i , dada por $\dot{\omega}_i$, corresponde ao lado esquerdo da equação (3.6).

De acordo com o mecanismo esqueleto para o MF obtido através do método DFS, foram determinadas as 43 equações diferenciais ordinárias não lineares pertencentes ao sistema de EDOs. Para exemplificar o procedimento realizado, seguem algumas dessas equações, resultantes das espécies alvo encontradas nas reações que fazem parte do mecanismo esqueleto analisado:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} [C_2H_4O_2] &= (0.100E + 15) \times [CH_2OCHO] [H] - \dots (-0.335E + 13) \times [C_2H_4O_2] [OH] \\
\frac{d}{dt} [CO_2] &= (-0.138E + 07) \times [CO_2] [CH_3] + \dots (+0.300E + 14) \times [HCO] [O] \\
\frac{d}{dt} [CH_3OH] &= (0.176E + 11) \times [C_2H_4O_2] [CH_3O] - \dots (-0.147E + 08) \times [CH_3OH] [O_2] \\
\frac{d}{dt} [H_2O] &= (0.404E + 13) \times [C_2H_4O_2] [OH] + \dots (+0.284E + 14) \times [H_2O_2] [OH] \\
\frac{d}{dt} [HCO] &= (-0.103E + 10) \times [HCO] [CH_2O] + \dots (+0.765E + 11) \times [CH_2O] [OCHO] \\
\frac{d}{dt} [CO] &= (-0.604E + 09) \times [CH_2O] [CO] [HO_2] + \dots (+0.668E + 13) \times [HCO] [O_2] \\
\frac{d}{dt} [H_2] &= (0.839E + 13) \times [C_2H_4O_2] [H] - \dots (-0.810E + 10) \times [H_2] [IC_3H_7O_2] \\
\frac{d}{dt} [CH_2O] &= (-0.103E + 10) \times [HCO] [CH_2O] - \dots (-0.765E + 11) \times [CH_2O] [OCHO]
\end{aligned}$$

Existem vários métodos numéricos para a resolução destes sistemas, tais como o Método de Euler [22], Método de Diferenças Finitas [84], Método de Runge-Kutta [116] e Método de Newton [34].

Para solução do sistema de EDOs em questão, foi adotado o Método de Rosenbrock (Runge-Kutta Implícito de 4ª ordem), muito utilizado na solução numérica de problemas de valor inicial *stiff* [123, 124, 110, 46].

De acordo com Hairer et al. [50] e Press et al. [102], o problema de valor inicial (PVI) definido pelo sistema de equações diferenciais ordinárias pode ser denotado como:

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial t} = G(y) \\ y(t_0) = y_0 \end{cases} \quad (3.8)$$

onde $y : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^m$ e $G : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$.

Sistemas cinéticos detalhados possuem rigidez significativa devido à diferença entre as escalas de tempo das espécies reativas. Isto causa dificuldades na convergência quando se utilizam métodos numéricos puramente explícitos, pois a rigidez impõe limitações severas no tamanho do passo temporal [114]. Os autovalo-

res da matriz Jacobiana para G caracterizam a estabilidade do sistema, sendo esse considerado rígido, quando tais autovalores diferem significativamente em ordem de magnitude [2].

O método Rosenbrock procura determinar uma solução do tipo:

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^s \omega_i k_i \quad (3.9)$$

com

$$k_i = G \left(y_n + h \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} k_j \right) + h \frac{\partial G}{\partial y} \bigg|_{\left(y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_j \right)} \sum_{j=1}^i \gamma_{ij} k_j \quad (3.10)$$

onde ω_i , α_{ij} , β_{ij} e γ_{ij} são constantes definidas pelo método, cujos valores são determinados de acordo com a ordem de consistência e estabilidade desejadas, e s é o número de estágios. A implementação aplicada neste trabalho considerou $\beta_{ij} = 0$ e $\gamma_{ij} = c \delta_{i,j}$, sendo $\delta_{i,j}$ o Delta de Kronecker.

Portanto, para o caso particular de quatro estágios, a solução assume a seguinte forma:

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^4 \omega_i k_i, \quad (3.11)$$

sendo

$$\begin{aligned} k_1 &= A_n^{-1} G(y_n), \\ k_2 &= A_n^{-1} G(y_n + h \alpha_{21} k_1), \\ k_3 &= A_n^{-1} G(y_n + h (\alpha_{31} k_1 + \alpha_{32} k_2)), \\ k_4 &= A_n^{-1} G(y_n + h (\alpha_{41} k_1 + \alpha_{42} k_2 + \alpha_{43} k_3)). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Além disso, tem-se que a matriz A_n^{-1} é a inversa da matriz A_n , sendo esta dada por:

$$A_n = \left[I - c h \frac{\partial G}{\partial y} \bigg|_{y_n} \right] \quad (3.13)$$

onde I é a matriz identidade, e os coeficientes α_{ij} , ω_i e c são dados conforme a Tabela 3.1 [21].

Tabela 3.1: Coeficientes do Método Rosenbrock

| | | | |
|---------------|---------------|------------|---------------|
| α_{21} | -0,5 | ω_1 | 0,9451564786 |
| α_{31} | -0,1012236115 | ω_2 | 0,341323172 |
| α_{32} | 0,9762236115 | ω_3 | 0,5655139575 |
| α_{41} | -0,3922096763 | ω_4 | -0,8519936081 |
| α_{42} | 0,7151140251 | c | 0,5728160625 |
| α_{43} | 0,1430371625 | | |

Para melhorar a sensibilidade do modelo à temperatura, foram escolhidos os valores de 1000 K, 1200 K, 1400 K, 1600 K e 1800 K. Por fim, obtiveram-se os valores das frações mássicas Y_i , bem como suas correspondentes taxas de reação $\dot{\omega}_i$.

3.2.2 Arquitetura e Treinamento da RNA aplicada para o MF

Segundo Rojas [106] e Haykin [54], a arquitetura da RNA indicada para este tipo de problema, o qual envolve reconhecimento de padrões e altos graus de não linearidade, é a rede *feedforward* multicamadas. Seu treinamento é do tipo supervisionado, utilizando um algoritmo de retropropagação do erro.

O algoritmo *backpropagation* consiste basicamente de duas partes: (i) propagação direta da entrada e (ii) propagação reversa do erro. A saída de um único neurônio i em uma camada arbitrária l na iteração k pode ser calculada como:

$$y_i[k] = \varphi(\text{net}_i[k]) \quad (3.14)$$

onde $\varphi(\cdot)$ é a função de ativação tangente hiperbólica, denotada por:

$$\varphi(v) = \frac{e^v - e^{-v}}{e^v + e^{-v}} \quad (3.15)$$

Na equação (3.14), net_i representa os efeitos de todos os neurônios que são conectados ao neurônio i , cujo valor pode ser calculado pela equação (3.16):

$$net_i[k] = \sum_{m=0}^M w_{im}[k] y_m[k] - b_i[k] \quad (3.16)$$

onde $w_{im}[k]$ é o peso entre os neurônios i e m , $y_m[k]$ é a saída do neurônio m , $b_i[k]$ é o limiar interno para o neurônio i , M é o número de neurônios conectados com o neurônio i e k representa a iteração atual.

Uma vez que a saída é calculada para todos os neurônios, o erro global para o peso atual é simplesmente a diferença entre o valor desejado e o valor calculado na camada de saída, ou seja:

$$E[k] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^I [d_i - y_i[k]]^2 \quad (3.17)$$

onde d_i é o valor desejado e $y_i[k]$ é a saída calculada, e sua diferença deve ser somada sobre todos os neurônios na camada de saída.

Tendo sido determinado o erro na camada de saída, ele pode ser retro-propagado para todos os neurônios anteriores, para calcular os novos pesos usando a regra do gradiente. Esta regra consiste em ajustar os pesos de todas as conexões, de acordo com o gradiente do erro local para cada conexão, da seguinte forma:

$$w_{ij}[k+1] = w_{ij}[k] + \Delta w_{ij}[k] \quad (3.18)$$

com

$$\Delta w_{ij}[k] = -\eta \frac{dE[k]}{dw_{ij}[k]} \quad (3.19)$$

onde η é o coeficiente de aprendizagem global, sendo igual para todos os neurônios e iterações.

Assim, a ideia é encontrar uma distribuição de pesos específica entre todas as conexões, que nos forneceria uma quantidade mínima de erro global, ou seja:

$$\frac{dE[k]}{dw_{ij}[k]} = 0 \quad (3.20)$$

e, assim, o algoritmo convergiria.

A equação (3.19) requer o cálculo do gradiente para o erro global em relação aos pesos individuais. Considerando que a função de erro na camada de saída é diferenciável, por meio de um cálculo algébrico, tem-se que a derivada do erro local com relação ao coeficiente de aprendizagem global, pode ser obtida para uma conexão entre a camada de saída e uma camada oculta, conforme equação (3.21):

$$\frac{dE[k]}{dw_{ij}[k]} = -[d_i - y_i[k]] \varphi'(net_i[k]) y_j[k] \quad (3.21)$$

e para o restante das conexões pela expressão (3.22):

$$\frac{dE[k]}{dw_{ij}[k]} = - \left[\sum_{m=1}^M \delta_m[k] w_{mi}[k] \right] \varphi'(net_i[k]) y_j[k] \quad (3.22)$$

onde δ_m é o erro local para o neurônio m , cujo valor depende se este neurônio está na camada de saída ou em alguma das camadas intermediárias, sendo calculado pela formulação (3.23):

$$\delta_m[k] = \begin{cases} [d_m - y_m[k]] \varphi'(net_m[k]), & \text{na camada de saída} \\ \varphi'(net_m[k]) \left[\sum_{z=0}^N w_{zm}[k] \delta_z[k] \right], & \text{nas camadas ocultas} \end{cases} \quad (3.23)$$

A superfície de erro pode ter mínimos locais e, assim, um coeficiente de momento α é usado para encontrar o mínimo global. Neste caso, a equação (3.19) é modificada como segue:

$$\Delta w_{ij}[k] = -\eta \nabla E[k] + \alpha \Delta w_{ij}[k-1] \quad (3.24)$$

Semelhante ao que ocorre com o coeficiente da taxa de aprendizado η , o coeficiente de momento α também é o mesmo para todos os elementos e constante para todas as iterações.

No entanto, a determinação dos valores apropriados para os coeficientes (η, α) do modelo é um dos principais problemas da Regra Delta Generalizada (*Generalized Delta Rule* - GDR) [60]. Um α muito grande, pode fazer o algoritmo

divergir e o mesmo η não pode ser usado em regiões rasas da topologia de superfície de erro. Assim, uma nova abordagem para auto determinação dos coeficientes em relação à topologia da superfície de erro será utilizada. O modelo é uma variante do algoritmo Delta-Delta, denominado Delta-Bar-Delta Extendido, cujos parâmetros η e α são modificados de forma semelhante ao que ocorre na equação (3.18).

O modelo proposto, baseia-se no fato de que todos os neurônios possuem seus próprios parâmetros (η_{ij}, α_{ij}) , os quais são atualizados em cada iteração da rede neural. Seguindo a lógica da equação (3.18), as modificações são feitas com base no gradiente de erro local, ou seja:

$$\eta_{ij} [k + 1] = \eta_{ij} [k] + \Delta\eta_{ij} [k] \quad (3.25)$$

$$\alpha_{ij} [k + 1] = \alpha_{ij} [k] + \Delta\alpha_{ij} [k] \quad (3.26)$$

onde $\Delta\eta_{ij}$ e $\Delta\alpha_{ij}$ são calculados pelas expressões (3.27) e (3.28):

$$\Delta\eta_{ij} [k] = \begin{cases} \kappa_1 \lambda \eta_{ij}, & \text{se } \phi_{ij} [k] \bar{\phi}_{ij} [k - 1] > 0 \\ -\kappa_1 \lambda \eta_{ij}, & \text{se } \phi_{ij} [k] \bar{\phi}_{ij} [k - 1] < 0 \\ 0, & \text{se } \phi_{ij} [k] \bar{\phi}_{ij} [k - 1] = 0 \end{cases} \quad (3.27)$$

$$\Delta\alpha_{ij} [k] = \begin{cases} \kappa_2 \lambda \alpha_{ij}, & \text{se } \phi_{ij} [k] \bar{\phi}_{ij} [k - 1] > 0 \\ -\kappa_2 \lambda \alpha_{ij}, & \text{se } \phi_{ij} [k] \bar{\phi}_{ij} [k - 1] < 0 \\ 0, & \text{se } \phi_{ij} [k] \bar{\phi}_{ij} [k - 1] = 0 \end{cases} \quad (3.28)$$

com λ , $\phi_{ij} [k]$ e $\bar{\phi}_{ij} [k]$ determinados por:

$$\lambda = 1 - \exp(-\kappa_2 \phi_{ij} [k]) \quad (3.29)$$

$$\phi_{ij} [k] = \frac{\partial E}{\partial w_{ij}} \quad (3.30)$$

$$\bar{\phi}_{ij} [k] = (1 - \theta) \phi_{ij} [k - 1] + \theta \phi_{ij} [k] \quad (3.31)$$

sendo ϕ_{ij} o componente gradiente da mudança de peso, $\bar{\phi}_{ij}$ a sua média ponderada e θ o fator de ponderação convexo. Já κ_1 é o fator de escala do coeficiente de aprendizado constante e κ_2 é o fator de escala do coeficiente de momento constante

(coeficientes de um modelo de segunda ordem), cujos valores foram tomados como sendo 0, 1 e 0,01, respectivamente.

Para o treinamento da rede neural, os dados de entrada foram as frações mássicas das espécies químicas e as respectivas temperaturas, obtidas na solução das EDOs e suas correspondentes taxas de reação como valores de saída (dados a serem treinados). Esse procedimento também pode ser verificado nos trabalhos desenvolvidos por Zhou et al. [131] e Pereira et al. [95].

Neste caso, a RNA foi parametrizada usando as concentrações das espécies e as temperaturas, a fim de substituir as taxas de reação instantâneas, conforme indica a equação (3.32):

$$(\dot{\omega}_1, \dot{\omega}_2, \dots, \dot{\omega}_k) = \text{RNA}(Y_1, Y_2, \dots, Y_k, T) \quad (3.32)$$

Um esquema genérico da RNA para os cálculos da cinética química é mostrado na Figura 3.3.

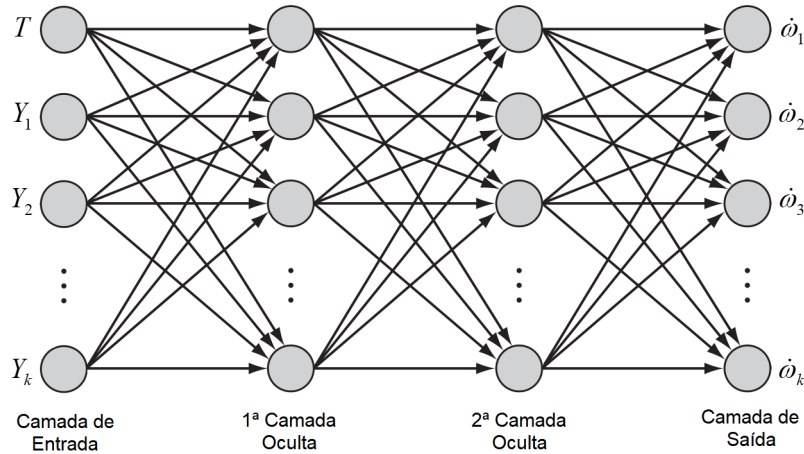


Figura 3.3: Esquema da RNA empregada.

Para otimizar o processo de treinamento, todos os dados foram normalizados dentro do intervalo (0, 1), conforme a seguinte transformação linear:

$$x'_i = \frac{x_i - \min(x_i)}{\max(x_i) - \min(x_i)} \quad (3.33)$$

onde x_i são os valores de entrada/saída da variável i (frações mássicas das espécies e temperaturas, bem como as taxas de reação), $\max(x_i)$ e $\min(x_i)$ denotam o máximo e mínimo dos valores normalizados da entrada (ou saída) i dentro do conjunto de treinamento, respectivamente.

Porém, RNAs não conseguem prever o valor zero absoluto, o que pode ser contornado determinando um limiar pequeno o suficiente, abaixo do qual as taxas de reação são consideradas nulas. Este procedimento também é adotado devido a possibilidade dos dados divergirem muito em ordem de magnitude, o que poderia causar elevação do tempo nas simulações durante a aprendizagem da rede neural.

A função de transferência utilizada entre todas as camadas foi a função tangente hiperbólica. Visando maior eficiência computacional, o modelo adotado foi composto por duas camadas intermediárias [112]. Os valores das matrizes de pesos para essas camadas ocultas foram tomados de forma randômica na primeira iteração.

Foram realizados alguns treinamentos individuais, os quais serviram para determinar uma única RNA capaz de prever o conjunto de testes estipulado. Tais grupos de treinamento foram gerados em decorrência das temperaturas fixadas previamente. Nesta etapa, 70% do conjunto total dos dados, tomados aleatoriamente, serviram de entrada para a rede neural. Após várias simulações e análise dos resultados, a RNA que convergiu em todas as simulações foi composta por 15 neurônios na primeira camada oculta e 7 neurônios na segunda camada oculta.

A Figura 3.4 mostra as curvas de convergência dos treinamentos para todas as amostras referentes aos dados do MF. Nota-se que em todos os treinamentos, o erro SSE (*Sum of Squares Error*) convergiu para o valor determinado de 10^{-5} .

Conseqüentemente, durante a verificação das condições da rede neural em conseguir analisar novos dados, foram utilizados como conjunto de testes os 30% restantes do total dos dados, também tomados de forma aleatória.

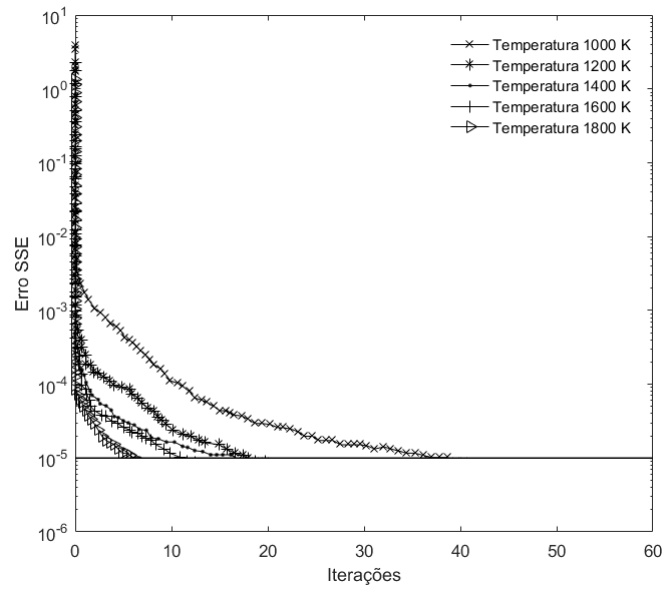


Figura 3.4: Curva de convergência do erro SSE durante o treinamento para o MF.

O modelo da RNA conseguiu prever adequadamente as taxas de reação originais do MF, conforme mostra a Figura 3.5.

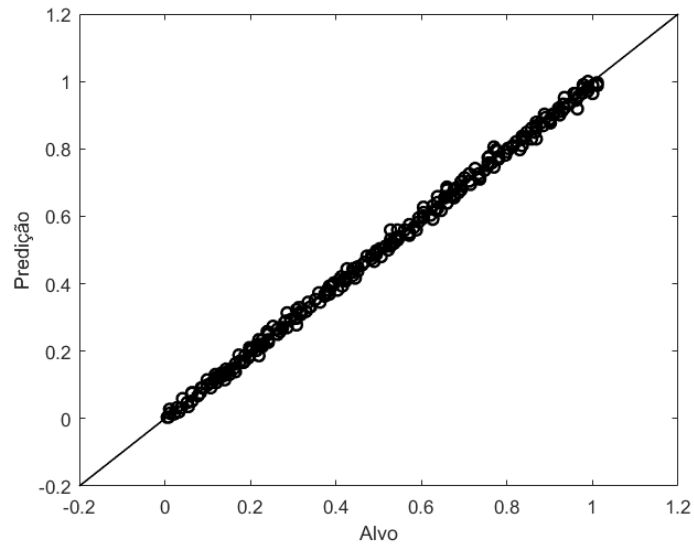


Figura 3.5: Desempenho da RNA treinada para o MF.

3.2.3 Procedimento de Redução do Mecanismo para o MF via RNA

Sabendo que os pesos sinápticos determinam em que magnitude os neurônios devem considerar sinais de entrada fornecidos em cada conexão, os quais disparam um sinal quando a soma dos impulsos que eles recebem ultrapassam determinado limiar de excitação [106, 103, 54, 48], decidiu-se realizar a análise da influência de tais pesos sobre cada entrada da rede neural (frações mássicas).

Como os valores dos pesos podem ser positivos ou negativos e, desta forma, as sinapses correspondentes possuem funções excitatórias ou inibitórias, respectivamente, o objetivo desta etapa foi determinar o grau de importância de cada espécie química no mecanismo cinético de acordo com os pesos correspondentes.

Portanto, após a etapa de treinamento, foram armazenados os valores dos pesos sinápticos referentes aos neurônios da primeira camada intermediária. Totalizaram-se 345 dados para cada estado termoquímico em decorrência do número de entradas da RNA. Para cada entrada, foi realizada uma varredura nas sinapses dos neurônios interligados afim de estipular os maiores valores inibitórios.

Com base nestes dados, determinou-se um limiar no qual todas as espécies químicas reagentes, vinculadas aos valores dos pesos inibitórios maiores que tal limite, poderiam ser eliminadas do mecanismo esqueleto. Desta análise, foram verificadas as seguintes espécies pertencentes ao mecanismo do MF: $C_2H_5O_2$, $OCHO$, $C_2H_5O_2H$, CH_3CO_3 , $CH_3COCH_2O_2$, CH_3CO_3H , $NC_3H_7O_2$, $IC_3H_7O_2$, $IC_3H_7O_2H$, NC_3H_7 , $HOCHO$, $CH_3COCH_2O_2H$, O_2CHO , HO_2CHO e NC_3H_7O .

Após este procedimento, obteve-se um mecanismo esqueleto contendo 43 reações elementares e 23 espécies químicas, o qual se encontra na Tabela A.1 do Apêndice A.

3.3 Redução do Mecanismo para o MB via DRG e DFS

Para a redução inicial do mecanismo cinético detalhado para o MB proposto por Dooley et al. [37], foi utilizado o método DRG desenvolvido por Luo et al. [81].

Previamente ao emprego da técnica DRG, determinou-se algumas espécies alvo com o objetivo de obter melhores resultados. Assim, o combustível ($C_5H_{10}O_2$), oxidante (O_2) e os principais produtos da combustão (H_2O e CO_2) foram utilizados nesta etapa. Também, considerou-se algumas espécies da cadeia principal desenvolvida por Bublitz [19], como CH_3OCHO , CH_3OCO , CH_3O , HCO , HO_2 , CH_2O e CH_3OH , conforme podem ser observadas na Figura 3.1. Fixando o valor do limiar em 0,1 (Subseção 2.3.1), obteve-se um mecanismo esqueleto para o MB contendo 691 reações com 211 espécies.

Através do mecanismo esqueleto determinado pelo método DRG, foi aplicada a técnica DFS [14]. Conforme o grafo da Figura 3.1, verificou-se um conjunto formado pelas seguintes espécies importantes: $C_5H_{10}O_2$, $C_2H_4O_2$, CH_3OCO , CH_3O , HCO , CH_3 , HO_2 , CH_3 , HO_2 , H_2O_2 , CH_3OH , O , CO_2 e H_2O . Após todos os conjuntos dependentes terem sido formados, foi determinado um mecanismo esqueleto para o MB composto por 276 reações com 79 espécies.

3.4 Redução do Mecanismo para o MB via RNA

3.4.1 Geração dos Dados de Amostra para o MB

Para o mecanismo esqueleto do MB obtido após aplicação da técnica DFS, foram obtidas 79 equações diferenciais ordinárias não lineares. Algumas das equações resultantes das espécies alvo, as quais também podem ser verificadas nas reações citadas na Tabela 2.2, pertencentes ao mecanismo esqueleto em questão, são

dadas por:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} [C_5H_{10}O_2] &= (-0.631E + 05) \times [C_5H_{10}O_2] - \dots (-0.404E + 13) \times [C_5H_{10}O_2] [OH] \\
\frac{d}{dt} [CO_2] &= (0.631E + 05) \times [C_5H_{10}O_2] + \dots (+0.300E + 14) \times [HCO] [O] \\
\frac{d}{dt} [nC_3H_7] &= (0.631E + 05) \times [C_5H_{10}O_2] + \dots (+0.263E + 11) \times [CH_3O_2] [C_3H_8] \\
\frac{d}{dt} [CH_3OH] &= (0.176E + 11) \times [C_5H_{10}O_2] [CH_3O] - \dots (-0.147E + 08) \times [CH_3OH] [O_2] \\
\frac{d}{dt} [H_2O] &= (0.507E + 13) \times [C_5H_{10}O_2] [OH] + \dots (+0.300E + 12) \times [CH_2] [O_2] \\
\frac{d}{dt} [HCO] &= (-0.100E + 15) \times [HCO] [OH] + \dots (+0.765E + 11) \times [CH_2O] [OCHO] \\
\frac{d}{dt} [CO] &= (0.100E + 15) \times [HCO] [OH] + \dots (+0.300E + 12) \times [CH_2] [O_2] \\
\frac{d}{dt} [H_2] &= (-0.513E + 13) \times [OH] [H_2] + \dots (+0.169E + 13) \times [C_3H_6] [H] \\
\frac{d}{dt} [CH_2O] &= (-0.384E + 06) \times [CH_2O] [M] - \dots (-0.765E + 11) \times [CH_2O] [OCHO]
\end{aligned}$$

Para solução desse sistema de EDOs foi aplicado o Método de Rosenbrock conforme descrito na Subsubseção 3.2.1, o qual resultou nos valores das frações mássicas Y_i e as correspondentes taxas de reação $\dot{\omega}_i$ para cada espécie química envolvida. Com o intuito de melhorar a sensibilidade do modelo à temperatura, foram tomados os valores de 1000 K, 1200 K, 1400 K, 1600 K e 1800 K.

3.4.2 Arquitetura e Treinamento da RNA aplicada para o MB

De acordo com a configuração da rede neural apresentada na Subseção 3.2.2, realizaram-se simulações para seu treinamento utilizando 70% do total dos dados, escolhidos de forma randômica. Os dados de entrada foram as frações mássicas das espécies químicas e as temperaturas previamente fixadas, bem como as correspondentes taxas de reação como dados de saída (objetivo).

Neste caso, a RNA foi parametrizada usando as concentrações das espécies e as temperaturas, a fim de substituir as taxas de reação instantâneas, conforme

ilustrado em (3.32). O esquema genérico da arquitetura RNA para os cálculos da cinética química foi mostrado na Figura 3.3.

Os dados foram normalizados dentro do intervalo $(0, 1)$, com a finalidade de otimizar o processo de aprendizagem de acordo com a transformação linear (3.33). A função de transferência utilizada entre as camadas foi a função tangente hiperbólica. Após realizados os treinamentos, o modelo resultante foi composto por duas camadas ocultas contendo 15 neurônios na primeira camada intermediária e 7 neurônios na segunda camada intermediária, sendo os valores das matrizes dos pesos tomados de forma aleatória na primeira iteração.

A Figura 3.6 mostra as curvas de convergência dos treinamentos para todas as amostras referentes aos dados do MB. Verificou-se que em todos os treinamentos, o erro SSE (*Sum of Squares Error*) convergiu para o valor determinado de 10^{-5} .

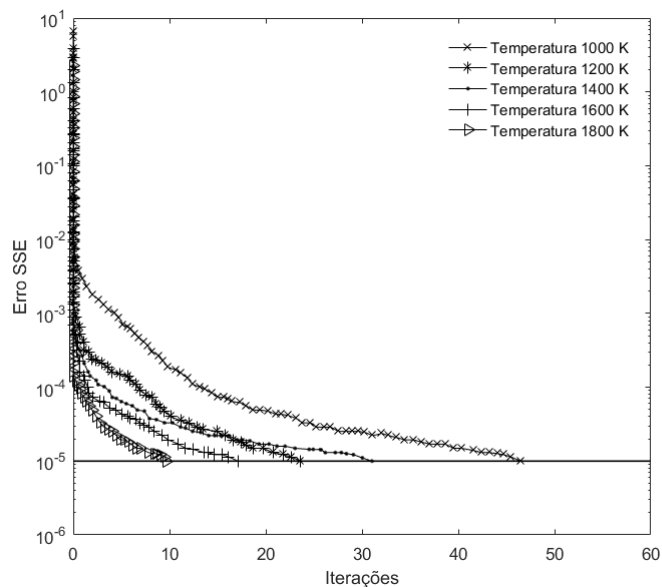


Figura 3.6: Curva de convergência do erro SSE durante o treinamento para o MB.

Durante a verificação das condições da rede neural em conseguir analisar novos dados, foram utilizados como conjunto de testes os restantes 30% do total dos dados, também tomados de forma randômica. O modelo RNA proposto conseguiu prever de forma satisfatória as taxas de reação originais do MB, conforme ilustrado na Figura 3.7.

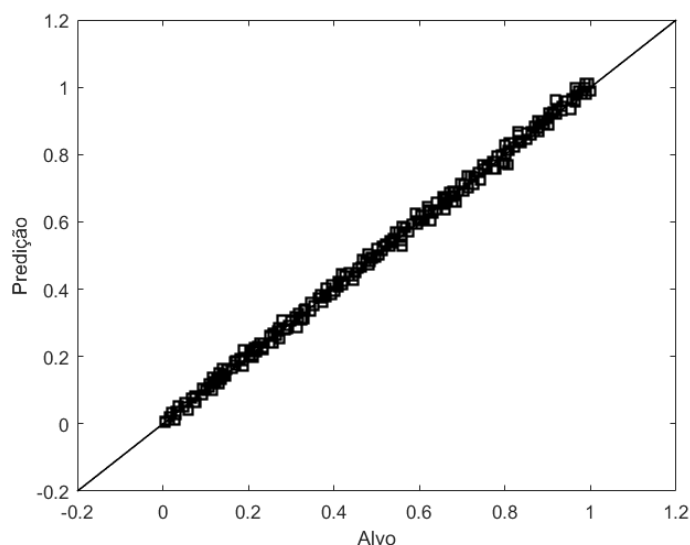


Figura 3.7: Desempenho da RNA treinada para o MB.

3.4.3 Procedimento de Redução do Mecanismo para o MB via RNA

Analogamente ao procedimento realizado na Subseção 3.2.3 para determinar o grau de importância de cada espécie química no mecanismo cinético, foram armazenados os valores dos pesos sinápticos referentes aos neurônios da primeira camada oculta. Desta forma, totalizaram-se 1185 dados para cada estado térmico em decorrência do número de entradas da RNA correspondente ao MB. Para cada entrada, foi realizada uma varredura nas sinapses dos neurônios interligados a fim de estipular os maiores valores inibitórios.

Com base nestes dados, determinou-se um limiar no qual todas as espécies químicas reagentes, vinculadas aos valores dos pesos inibitórios maiores que tal limite, poderiam ser eliminadas do mecanismo esqueleto. Durante esta etapa de redução do mecanismo esqueleto referente ao MB, verificou-se que as espécies químicas a seguir poderiam ser retiradas do mecanismo: CH_3CO_2 , $MB3O$, $MB2O$, $HOCH_2O$, C_2H_5CO , $MP2DMJ$, $BAOJ$, $MEMJ$, CH_3OCO , CH_2 , CH_3CO , NC_3H_7 , $BA4J$, $CH_2(S)$, CH_2CHO , $MBMJ$, $MB4J$, C_2H_3 , NC_3H_7 , $MB3J$, C_2H_5 , $MB2J$, H_2 , $C_2H_6OOH1-3O_2$, $C_2H_6OOH1-2O_2$ e $MP2D2J$.

Porém, constatou-se que algumas reações que possuíam alguma das seguintes espécies reagentes CH_3OCO , C_2H_3 , NC_3H_7 , CH_2 e H_2 , deveriam ser mantidas devido ao seu grau de importância. Assim, obteve-se um mecanismo esqueleto contendo 87 reações e 52 espécies, o qual se encontra na Tabela B.1 do Apêndice B.

Na próxima seção, apresenta-se o conjunto de equações governantes que serão utilizadas nas simulações numéricas para chamas difusivas de metanoato e butanoato de metila.

3.5 Equações para Escoamentos associados à Chamas Difusivas

As equações básicas para escoamentos em combustão resultam da conservação da massa, quantidade de movimento, fração molar das espécies, fração de mistura (para uma reação global) e balanço de energia. Aqui, tais equações serão apresentadas na sua forma final, já que suas deduções podem ser encontradas em alguns livros [128, 100, 125].

3.5.1 Equação da Conservação da Massa

A equação da conservação da massa para fluxos reativos é a mesma para fluxos não reativos, uma vez que a combustão não cria nem destrói massa. A conservação da massa da mistura pode ser escrita na forma da equação (3.34):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = 0 \quad (3.34)$$

onde t é o tempo e v a velocidade média.

3.5.2 Equação da Quantidade de Movimento

Desconsiderando a presença de forças externas que atuam sobre as espécies e supondo fluido newtoniano, a quantidade de movimento é dada em notação indicial pela equação (3.35):

$$\frac{\partial (\rho v_i)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho v_i v_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p_h}{\partial x_i} + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} \quad (3.35)$$

considerando um domínio tridimensional onde $i, j = 1, 2, 3$ [10]. Aqui, p_h é a pressão hidrodinâmica, e no caso de fluido newtoniano, a equação constitutiva da tensão viscosa é dada pela equação (3.36):

$$\sigma_{ij} = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \delta_{ij} \left(\frac{\partial v_k}{\partial x_k} \right) \quad (3.36)$$

sendo μ a viscosidade dinâmica e δ_{ij} o delta de Kronecker.

3.5.3 Equações da Conservação Molar das Espécies e Fração de Mistura

A equação da fração molar das espécies é expressa pela equação (3.37):

$$\rho \frac{\partial X_k}{\partial t} + \rho v_j \frac{\partial X_k}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_k \frac{\partial X_k}{\partial x_j} \right) + \dot{\omega}_k \quad (3.37)$$

onde $\dot{\omega}_k$ é a taxa de reação da k -ésima espécie. O coeficiente de difusão da espécie k , descrito por D_k , é frequentemente caracterizado em termos do número de Lewis,

sendo escrito como a razão entre as difusividades térmica e mássica, conforme a equação (3.38):

$$\text{Le}_k = \frac{\lambda}{\rho c_p D_k} \quad (3.38)$$

onde λ é a condutividade térmica e c_p o calor específico da mistura à pressão constante.

A fração de mistura, dada por $Z = Y_{F,u}/Y_{F,1}$, é uma variável de grande utilidade em chammas difusivas e representa a razão entre a fração mássica de combustível na mistura não queimada e a fração mássica no jato de combustível. Essa variável desempenha um papel semelhante ao do escalar G na combustão pré-misturada. Z mede a mistura dos reagentes e está relacionada principalmente ao movimento das grandes escalas de fluxo [96].

Uma vez que Z representa os elementos químicos originalmente contidos no combustível, e esses são conservados durante a combustão, a equação da fração de mistura não possui termos de reação, sendo dada pela equação (3.39):

$$\rho \frac{\partial Z}{\partial t} + \rho v_j \frac{\partial Z}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_k \frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) \quad (3.39)$$

Para o caso de uma única etapa, a fração de mistura pode ser escrita em função das frações mássicas do combustível e oxidante através da relação (3.40):

$$Z = \frac{v Y_F - Y_{O_2} + Y_{O_2,2}}{v Y_{F,1} + Y_{O_2,2}}, \quad (3.40)$$

onde $v = (v_{O_2} W_{O_2}) / (v_F W_F)$, $Y_{O_2,2}$ é a fração mássica do O_2 no jato do oxidante e W_i é o peso molecular da espécie i .

3.5.4 Balanço de Energia

Uma das formas de escrever a equação de energia é em termos da temperatura T . Nesta formulação, a radiação é negligenciada pois, quando as dimensões do domínio são muito maiores que o diâmetro do injetor de combustível, em uma

chama difusiva na forma de jato, as perdas de calor pelas paredes são normalmente pequenas e a contribuição devido à radiação torna-se negligenciável [68].

Assim, para o caso compressível, supondo pressão constante, capacidades de calor iguais para todas as espécies, desconsiderando as forças externas e os efeitos da gravidade e da radiação, a equação da temperatura é dada pela equação (3.41):

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p v_j \frac{\partial T}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + \dot{\omega}'_T \quad (3.41)$$

sendo $\dot{\omega}'_T$ a taxa de liberação de calor, definida por:

$$\dot{\omega}'_T = - \sum_{k=1}^{n_{sp}} h_k \dot{\omega}_k \quad (3.42)$$

onde n_{sp} é o número total de espécies.

A relação entre a temperatura e a entalpia específica h_k pode ser expressa pela relação (3.43):

$$h_k = h_{k,ref} + \int_{T_{ref}}^T c_{pk} dT \quad (3.43)$$

onde c_{pk} é o calor específico e $h_{k,ref}$ é a entalpia de referência na condição da temperatura de referência T_{ref} , que pode ser escolhida arbitrariamente; frequentemente são usadas $T_{ref} = 0$ K ou $T_{ref} = 298$ K. As entalpias de referência dos produtos da combustão, como CO_2 e H_2O , são tipicamente negativas.

Já em termos da entalpia, a equação de energia pode ser expressa conforme a equação (3.44):

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j h)}{\partial x_j} = \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial^2 h}{\partial x_j^2} + \dot{H}_r - \dot{q}_{rad} \quad (3.44)$$

onde h é a entalpia, λ a condutividade térmica, c_p o calor específico, \dot{H}_r o calor das reações e \dot{q}_{rad} a perda de calor por radiação.

A seguir, descreve-se o procedimento empregado na solução numérica das equações básicas associadas à escoamentos, bem como o sistema de equações utilizado para chamas difusivas na forma de jato dos combustíveis analisados.

3.6 Procedimento Numérico

Na discretização das equações governantes do escoamento, escolheu-se um esquema de diferenças finitas para frente nas derivadas temporais, ou seja:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{i,j,k}^{t+1} = \frac{f_{i,j,k}^{t+1} - f_{i,j,k}^t}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (3.45)$$

onde Δt é o passo de tempo, t o tempo e (i, j, k) as coordenadas espaciais discretizadas nas direções x , y e z , respectivamente.

Já as derivadas espaciais foram discretizadas usando diferenças finitas centrais, conforme (3.46)-(3.51):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{i,j,k}^t = \frac{f_{i+1,j,k}^t - f_{i-1,j,k}^t}{2\Delta x} + O((\Delta x)^2) \quad (3.46)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{i,j,k}^t = \frac{f_{i,j+1,k}^t - f_{i,j-1,k}^t}{2\Delta y} + O((\Delta y)^2) \quad (3.47)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{i,j,k}^t = \frac{f_{i,j,k+1}^t - f_{i,j,k-1}^t}{2\Delta z} + O((\Delta z)^2) \quad (3.48)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{i,j,k}^t = \frac{f_{i+1,j,k}^t - 2f_{i,j,k}^t + f_{i-1,j,k}^t}{(\Delta x)^2} + O((\Delta x)^2) \quad (3.49)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_{i,j,k}^t = \frac{f_{i,j+1,k}^t - 2f_{i,j,k}^t + f_{i,j-1,k}^t}{(\Delta y)^2} + O((\Delta y)^2) \quad (3.50)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)_{i,j,k}^t = \frac{f_{i,j,k+1}^t - 2f_{i,j,k}^t + f_{i,j,k-1}^t}{(\Delta z)^2} + O((\Delta z)^2) \quad (3.51)$$

onde $O((\Delta x)^2)$, $O((\Delta y)^2)$, $O((\Delta z)^2)$ indicam a ordem do erro de truncamento, ou seja, o erro tende a zero quando estes valores tendem a zero. Nas aproximações anteriores, temos que:

$$\Delta x = \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{2}, \quad \Delta y = \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2} \quad \text{e} \quad \Delta z = \frac{z_{i+1} - z_{i-1}}{2} \quad (3.52)$$

Como os termos convectivos das equações governantes apresentam grandes variações, torna-se necessário introduzir um limitador de fluxo, cujo objetivo é garantir que a variação total da variável não cresça à medida que o tempo varia. Um

esquema TVD (*Total Variation Diminishing*) [52], tem como ideia central desenvolver um método de alta ordem para evitar oscilações e exibir propriedades similares aos esquemas monótonos [99]. Como as simulações envolvendo turbulência induzem grandes variações nas variáveis dependentes, é necessário a utilização de uma malha suficientemente fina, o que acarreta em custo computacional elevado. O uso do método de diferenças finitas com TVD permite previsões mais nítidas em malhas mais grossas e, conseqüentemente, diminuição no tempo computacional. Desta forma, as derivadas de primeira ordem são aproximadas como segue:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{i,j,k}^t \approx f_{i,j,k}^{t,low} - \phi(r_i) \left(f_{i,j,k}^{t,low} - f_{i,j,k}^{t,high}\right) \quad (3.53)$$

sendo que, quando o fluxo é positivo (para frente), tem-se:

$$f_{i,j,k}^{t,low} = \frac{f_{i,j,k}^t - f_{i-1,j,k}^t}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (3.54)$$

e quando o fluxo é para trás,

$$f_{i,j,k}^{t,low} = \frac{f_{i+1,j,k}^t - f_{i,j,k}^t}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (3.55)$$

e

$$f_{i,j,k}^{t,high} = \frac{f_{i+1,j,k}^t - f_{i-1,j,k}^t}{2\Delta x} + O((\Delta x)^2) \quad (3.56)$$

A seguir, são apresentadas algumas das principais funções limitadoras encontradas na literatura:

a) Função Limitadora Superbee [118]:

$$\phi(r_i) = \max\{0, \min\{1, 2r_i\}, \min\{r_i, 2\}\} \quad (3.57)$$

b) Função Limitadora de Chakravarthy-Osher-(CO) [118]:

$$\phi(r_i) = \max\{0, \min\{r_i, \psi\}\}, \quad 1 \leq \psi \leq 2 \quad (3.58)$$

c) **Função Limitadora de Beam-Warming-Lax-Wendroff-(BW-LW)**

[119]:

$$\phi(r_i) = \max \{0, \min \{r_i, 1\}\} \quad (3.59)$$

d) **Função Limitadora de Van Leer** [70]:

$$\phi(r_i) = \frac{r_i + |r_i|}{1 + |r_i|}, \text{ onde } \lim_{r_i \rightarrow \infty} \phi(r_i) = 1 \quad (3.60)$$

sendo:

$$r_i = \begin{cases} \frac{f_{i,j,k}^t - f_{i-1,j,k}^t}{f_{i+1,j,k}^t - f_{i,j,k}^t}, & \text{se o fluxo é positivo} \\ \frac{f_{i,j,k}^t - f_{i+1,j,k}^t}{f_{i-1,j,k}^t - f_{i,j,k}^t}, & \text{se o fluxo é negativo} \end{cases} \quad (3.61)$$

O limitador de fluxo adotado foi de Van Leer, pois além de ser uma função limitada (monótona crescente), é uma função simétrica. Esta propriedade de simetria, assegura que o esquema de diferenças escolhido seja mais preciso no tratamento dos gradientes, independente da direção de propagação das características.

3.6.1 Equações de Fluxo para Chamas Difusivas

O sistema completo de equações para chamas difusivas requer a solução das equações da conservação de massa, espécies moleculares, momento (quantidade de movimento) e energia [66]. Sem perda de generalidade, foram resolvidas as seguintes equações para o momento, energia em termos da entalpia e frações mássicas, respectivamente:

$$\frac{\partial(\rho v_j)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i v_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \rho g \quad (3.62)$$

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j h)}{\partial x_j} = \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial^2 h}{\partial x_j^2} + \dot{H}_r - \dot{q}_{rad} \quad (3.63)$$

$$\frac{\partial(\rho Y_k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j Y_k)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D \frac{\partial Y_k}{\partial x_j} \right) + \dot{W}_k \quad (3.64)$$

onde t é o tempo, v a velocidade, p a pressão, σ_{ij} o tensor deformação, h a entalpia, λ condutividade térmica, c_p o calor específico, \dot{H}_r o calor das reações, \dot{q}_{rad} a perda

de calor por radiação, Y_k a fração mássica das espécies, D a difusividade molecular e \dot{W}_k o termo que determina o consumo ou a produção da espécie k , o qual resulta da taxa de reação que envolve a espécie k .

As equações são escritas na forma compressível pois, embora o efeito dos gradientes de pressão sejam pequenos nas equações de energia e frações de massa, são as grandes variações de massa específica resultantes de gradientes de temperatura que merecem atenção. O efeito da pressão sobre as equações de energia e frações de massa foram negligenciados, conforme Tomboulides et al. [120], que considerou este efeito apenas nas equações de momento (quantidade de movimento).

A densidade ρ é obtida utilizando a equação de estado para um gás ideal dada por $\rho = P/RT$, e o gradiente de pressão é calculado segundo a equação [98]:

$$\nabla^2 P = \Delta t \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) \quad (3.65)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos em decorrência dos métodos de redução DRG e DFS aplicados nos mecanismos cinéticos detalhados e esqueletos para o MF e MB, bem como seus respectivos mecanismos esqueletos oriundos da técnica de inteligência artificial empregada (RNAs), conforme descrito no Capítulo 3. As simulações foram realizadas para as situações descritas na Subseção 4.2.

4.1 Mecanismos Esqueletos para o MF e MB via DRG

Como visto anteriormente, na redução dos mecanismos cinéticos detalhados para o MF e MB via método DRG, o número de espécies químicas dos mecanismos esqueletos é controlado através de um limiar especificado. Esse limiar determina a existência de vértices cujas representações são dadas pelas espécies mais importantes [78, 94, 81, 104].

Como critério de comparação para a metodologia empregada durante a técnica DRG, foram realizadas simulações que pudessem descrever o comportamento do número de espécies em cada mecanismo esqueleto, vinculados aos valores do referido limiar. De acordo com essa variação, a Figura 4.1 mostra o número de espécies retidas nos mecanismos esqueletos para o MF em função da variação do limiar ε , sem propagação do erro. Neste caso, tomando o valor do limiar ε igual a 0,1, obteve-se no primeiro estágio de redução um mecanismo contendo 116 reações e 56 espécies.

Na Figura 4.2, tem-se o número de espécies retidas nos mecanismos esqueletos para o MB, referentes a três definições do coeficiente de interação r_{AB} encontradas na literatura, também sem propagação do erro.

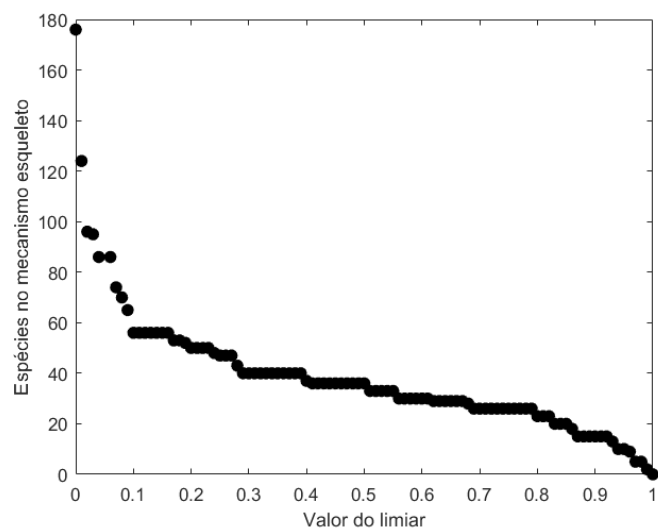


Figura 4.1: Espécies retidas no mecanismo esqueleto para o MF.

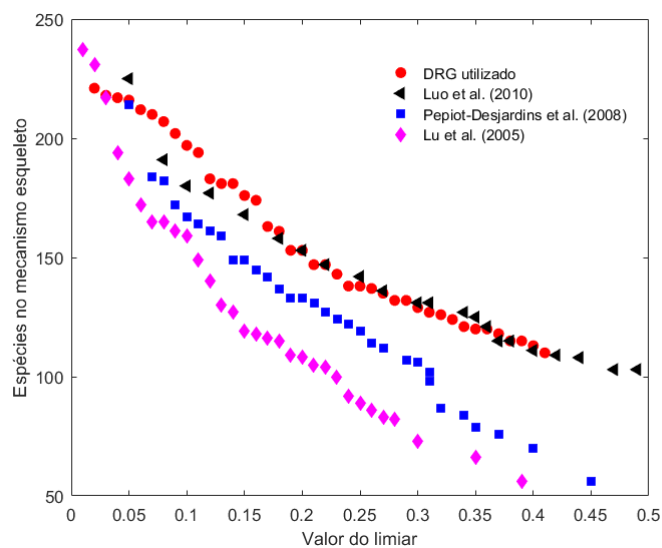


Figura 4.2: Espécies retidas no mecanismo esqueleto para o MB.

Nota-se haver boa concordância no comportamento do número de espécies que permaneceram nos mecanismos esqueletos em relação ao método DRG utilizado nesta etapa, visto ter sido análogo ao proposto por Luo et al. [81]. O

limiar adotado para esta etapa de redução foi de 0,1, resultando num mecanismo de 681 reações com 197 espécies.

Os mecanismos esqueletos resultantes são tradicionalmente validados através de comparações dos resultados simulados com os respectivos mecanismos detalhados, no que se refere às propriedades de combustão. Para verificar o desempenho do mecanismo esqueleto gerado, em termos das diferentes propriedades avaliadas em uma ampla gama de parâmetros, os procedimentos de validação devem envolver as propriedades de combustão frequentemente utilizadas, como: ignição, extinção, velocidade de chama laminar, dentre outras.

No entanto, as simulações de extinção geralmente usadas e a velocidade de chama laminar representam apenas propriedades de combustão de alta temperatura, que não refletem a química de combustão de baixa temperatura.

4.2 Validação da Metodologia

4.2.1 Resultados Numéricos para o MF: Problema 1

Com o objetivo de validar o mecanismo cinético proposto para o MF, foram realizadas simulações numéricas de acordo com a pesquisa desenvolvida por Dooley et al. [38]. Nesta pesquisa, foi estudada a oxidação do MF numa série de chamas laminares, estabilizadas num queimador à baixa pressão, cujos valores ficaram dentro do intervalo 22-30 Torr. As taxas de equivalência (ϕ) utilizadas, ficaram dentre os valores de 1,0 à 1,8 com condições de chama para combustível de 25-35%.

Considere o queimador ilustrado na Figura 4.3, onde o combustível é injetado em alta velocidade com uma chama piloto anular de menor velocidade. O duto tem um tubo cilíndrico que injeta combustível com diâmetro d , uma seção transversal cilíndrica com $D = 9d$ e o comprimento do queimador é $L = 15d$.

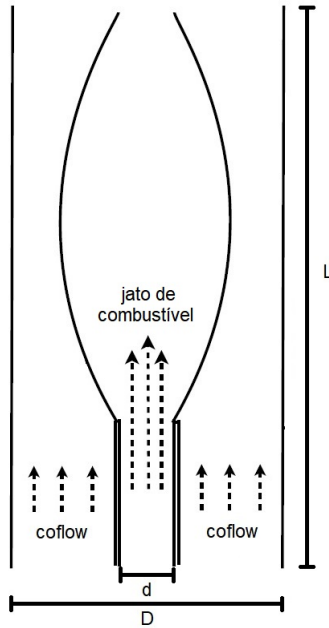


Figura 4.3: Esboço do queimador.

Para combustão MF/ar, a velocidade de fluxo é dada por V , sendo o número de pontos da malha dado por $161 \times 41 \times 41$ nas direções (x, y, z) , respectivamente; x corresponde à direção axial. A Tabela 4.1 mostra três condições de chama com as correspondentes taxas de equivalência e frações molares (X) iniciais das espécies, usadas nas simulações numéricas para chamas ricas em combustível.

Tabela 4.1: Condições da simulação para chamas de MF.

| ϕ | X_{MF} | X_{O_2} | P (atm) | V (cm s ⁻¹) |
|--------|----------|-----------|---------|---------------------------|
| 1,0 | 0,22705 | 0,41408 | 0,02895 | 90,9 |
| 1,4 | 0,26308 | 0,33310 | 0,03421 | 76,9 |
| 1,8 | 0,28653 | 0,27733 | 0,03947 | 66,6 |

As Figuras 4.4-4.6 mostram os perfis das frações molares dos principais produtos da oxidação do MF (H_2O , CO_2 e CO) ao longo da linha central do queima-

dor, juntamente com as previsões do presente modelo para as taxas de equivalência 1, 0, 1, 4 e 1, 8, respectivamente.

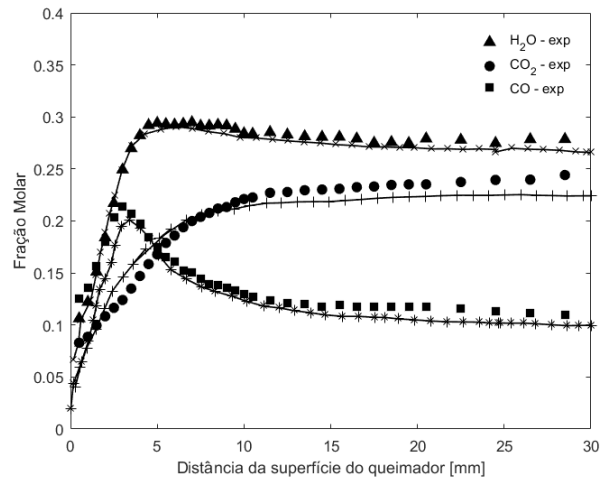


Figura 4.4: Comparação das frações molares dos principais produtos da combustão MF/ar para $\phi = 1,0$. Símbolos: experimentos; linhas com símbolos: modelo proposto.

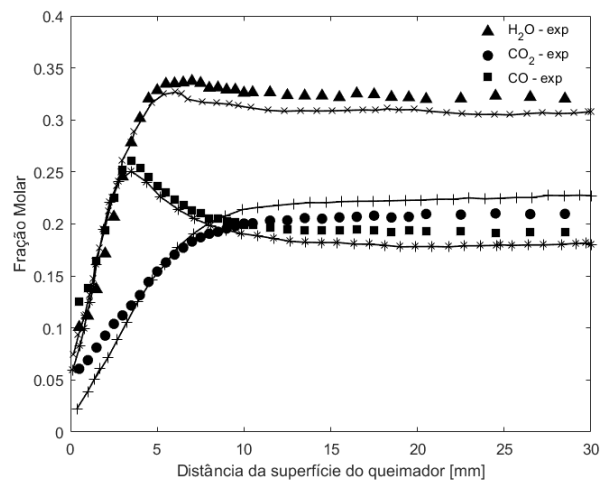


Figura 4.5: Comparação das frações molares dos principais produtos da combustão MF/ar para $\phi = 1,4$. Símbolos: experimentos; linhas com símbolos: modelo proposto.

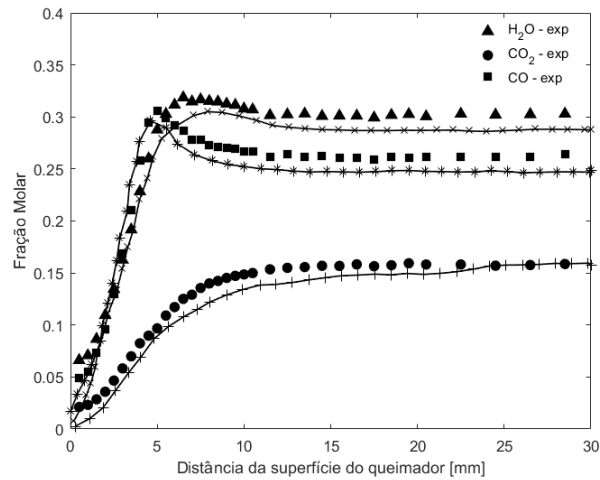
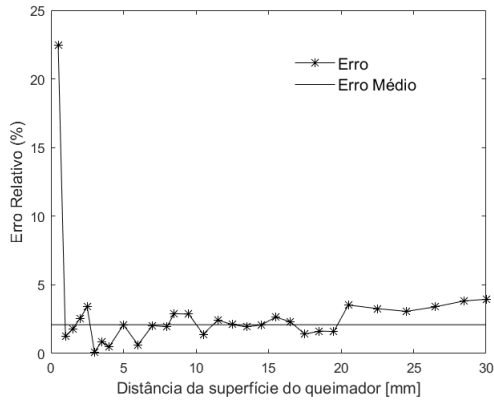


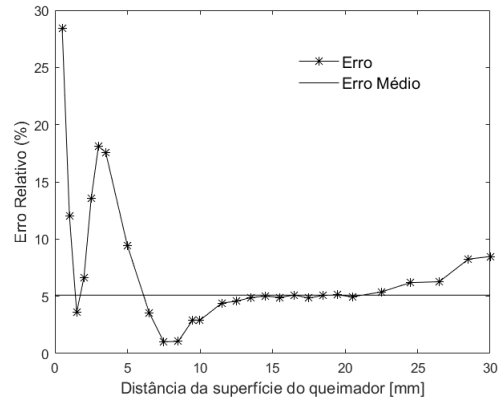
Figura 4.6: Comparação das frações molares dos principais produtos da combustão MF/ar para $\phi = 1,8$. Símbolos: experimentos; linhas com símbolos: modelo proposto.

A fidelidade dos perfis medidos e calculados dessas espécies é de grande interesse para alcançar compreensão quantitativa da oxidação desse éster metílico.

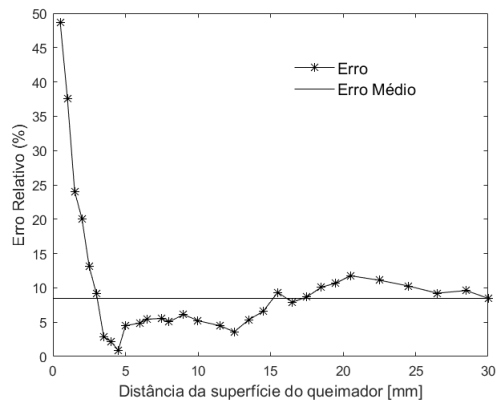
As Figuras 4.7-4.9 mostram o erro relativo percentual com relação aos dados experimentais e simulados das frações molares, referentes as espécies químicas H_2O , CO_2 e CO para as taxas de equivalência 1,0, 1,4 e 1,8, respectivamente. Os maiores valores do erro relativo ocorrem próximos ao bocal e ponta da chama, cujas regiões possuem gradientes mais elevados e frações molares mais baixas. Pequenas diferenças nas frações molares podem gerar grandes erros relativos em regiões de baixa concentração destas espécies. Em regiões de maior fração molar, o modelo se aproxima adequadamente dos dados experimentais apresentados por Dooley et al. [38].



(a) H_2O

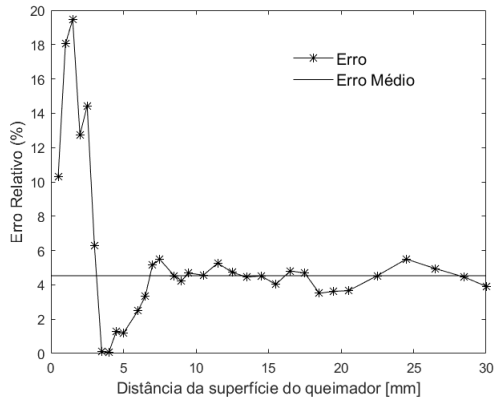


(b) CO_2

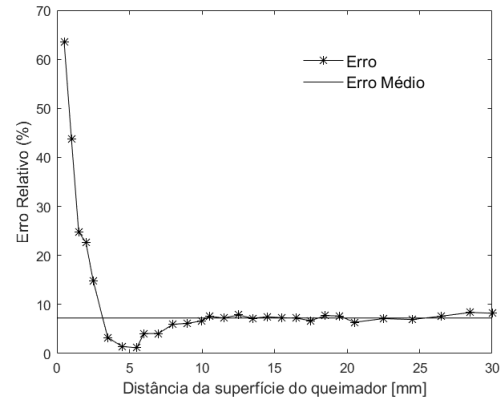


(c) CO

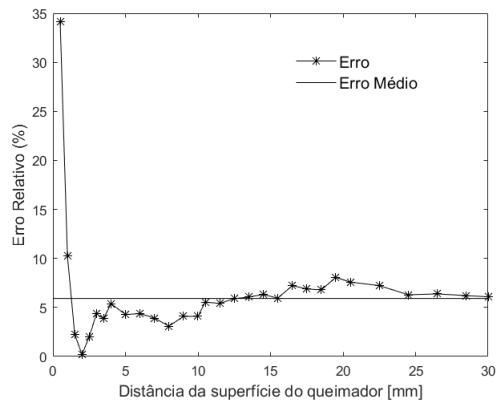
Figura 4.7: Erro relativo percentual das frações molares da H_2O , CO_2 e CO para $\phi = 1,0$.



(a) H_2O

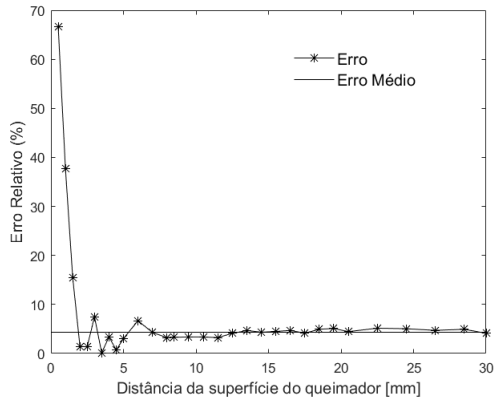


(b) CO_2

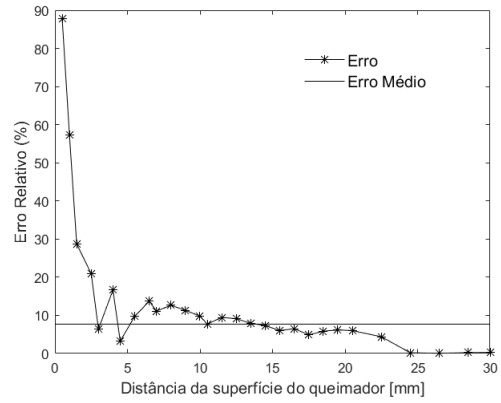


(c) CO

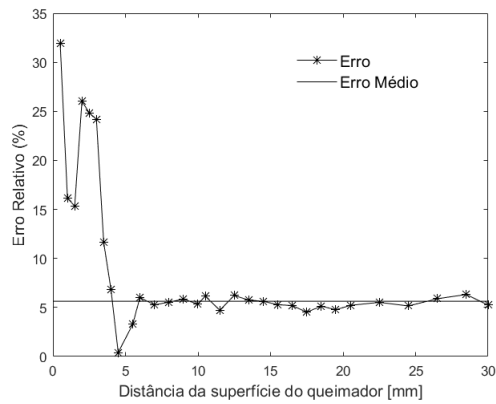
Figura 4.8: Erro relativo percentual das frações molares da H_2O , CO_2 e CO para $\phi = 1,4$.



(a) H_2O



(b) CO_2



(c) CO

Figura 4.9: Erro relativo percentual das frações molares da H_2O , CO_2 e CO para $\phi = 1,8$.

4.2.2 Resultados Numéricos para o MF: Problema 2

A fim de verificar a aplicabilidade do mecanismo cinético esqueleto proposto para o MF, foram realizadas simulações numéricas referentes ao trabalho desenvolvido por Niemann et al. [91], cujos resultados e dados experimentais são comparados aos dos combustíveis, objetos deste estudo.

No referido artigo, são apresentados resultados experimentais para uma chama laminar difusiva *counterflow* (contracorrente) para os seguintes ésteres de baixo peso molecular: butanoato de metila (*methyl butanoate*), crotonato de metila (*methyl crotonate*) e propionato de etila (*ethyl propionate*).

O objetivo da pesquisa desenvolvida por Niemann et al. [91], foi capturar a influência do campo de fluxo nas condições críticas de ignição e extinção da chama, através das configurações de combustível condensado e pré-vaporizado, sendo essa última escolhida para esta etapa.

As configurações do fluxo reativo, bem como das condições de entrada para o combustível pré-vaporizado, são mostradas na Figura 4.10, onde $L = 10$ mm.

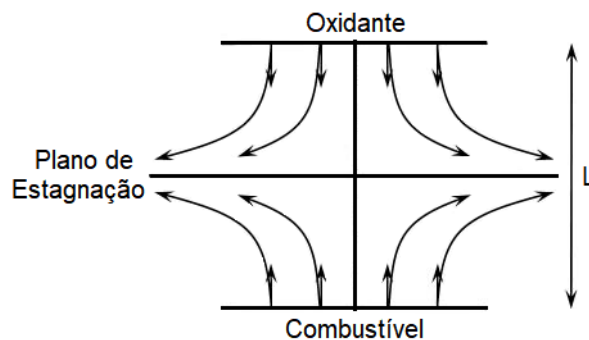


Figura 4.10: Configuração da chama com *counterflow*.

Sem perda de generalidade, as simulações foram realizadas para uma chama laminar difusiva com *coflow*. A temperatura do combustível foi de 453 K e fração mássica de 0,5. Já para o oxidante, a temperatura foi de 298 K com fração mássica de 0,233.

Utilizando o MF como substituto do MB para este problema e com a finalidade de aproximar o fluxo de energia no modelo desenvolvido com o fluxo de energia dos experimentos, bem como o modelo numérico de Niemann et al. [91], foram consideradas 2 moléculas e meia de MF por molécula de MB, sendo denominado aqui por MF-*surrogate*. A Tabela 4.2 mostra a relação entre C , H e O para o Metanoato de Metila (MF), MF-*surrogate* e Butanoato de Metila (MB).

Tabela 4.2: Comparação dos conteúdos atômicos do Metanoato de Metila, MF-*surrogate* e Butanoato de Metila.

| Componente | C | H | O |
|----------------------|-----|-----|-----|
| Metanoato de Metila | 2 | 4 | 2 |
| MF- <i>surrogate</i> | 5 | 10 | 5 |
| Butanoato de Metila | 5 | 10 | 2 |

A Figura 4.11 mostra os perfis das frações mássicas do H_2O e CO_2 ao longo do comprimento da chama, determinados pelos dados experimentais para o MB (indicado por exp) descritos no artigo de Niemann et al. [91] e comparados com os resultados numéricos para o MF-*surrogate* (indicado por num) desenvolvidos nesta etapa da validação.

Nota-se que os valores referentes aos principais produtos da combustão ao longo da linha central do queimador aumentam à medida que o jato se desenvolve, atingindo seu valor máximo na condição estequiométrica.

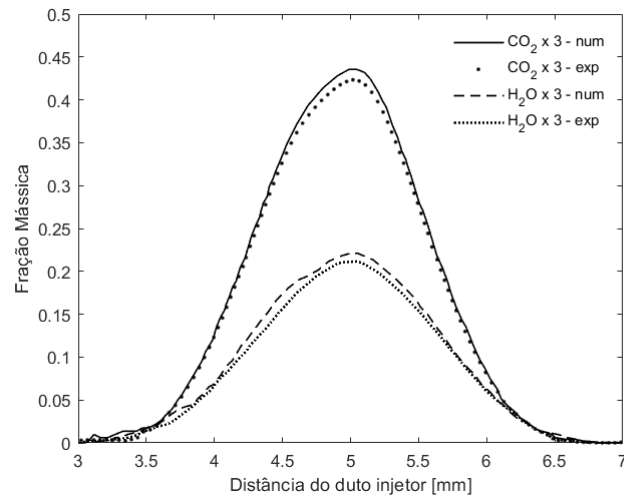


Figura 4.11: Comparação dos resultados numéricos do MF-*surrogate* com dados experimentais do MB para as frações mássicas do H_2O e CO_2 na linha central da chama.

Na Figura 4.12 têm-se o erro relativo percentual determinado pelos dados experimentais e simulados das frações mássicas para CO_2 e H_2O . A maior magnitude dos erros se deve a baixa fração mássica de CO_2 e H_2O nestas regiões, conforme mostra a Figura 4.11. Os erros relativos tendem a ser maiores em regiões de baixa fração mássica.

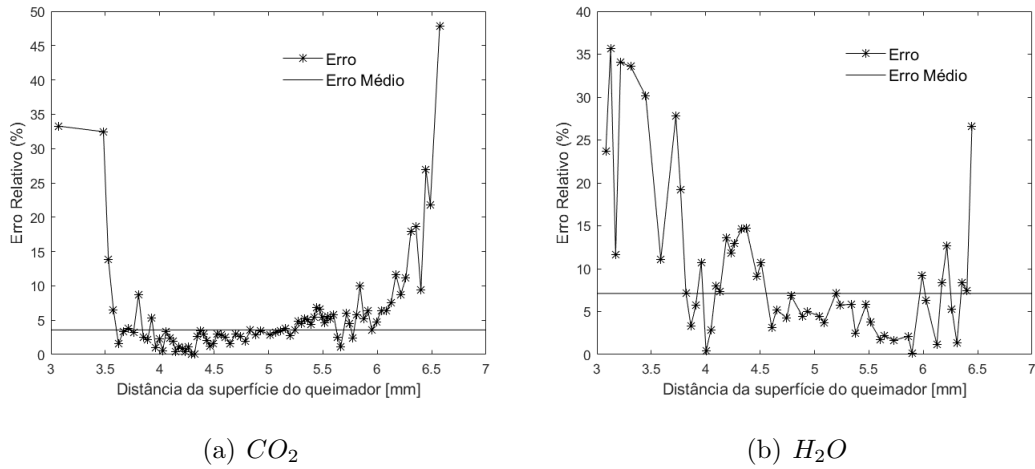


Figura 4.12: Erro relativo percentual das frações mássicas de CO_2 e H_2O na linha central da chama.

Os resultados simulados estão em boa concordância com os dados experimentais, cujos valores máximos simulados foram, aproximadamente, 0,07 e 0,14 para H_2O e CO_2 , respectivamente.

Na Figura 4.13, têm-se os resultados numéricos do MF-*surrogate* em termos das frações mássicas do H_2O e CO_2 no espaço da fração de mistura ao longo da linha central do injetor. Conforme já visto anteriormente, nos extremos $Z = 0$ e $Z = 1$, as frações de massa desses produtos são nulas e suas concentrações máximas ocorrem próximo à superfície estequiométrica ($Z_{st} \approx 0,15$).

Os respectivos valores máximos das concentrações de H_2O e CO_2 são, aproximadamente, 0,07 e 0,14. Esses resultados são condizentes com os dados experimentais relatados na pesquisa desenvolvida por Niemann et al. [91]. Por outro lado, para a reação de uma etapa, observa-se discrepância considerável com relação aos resultados decorrentes do mecanismo esqueleto, visto que se trata de uma sua solução do tipo Burke-Schumann.

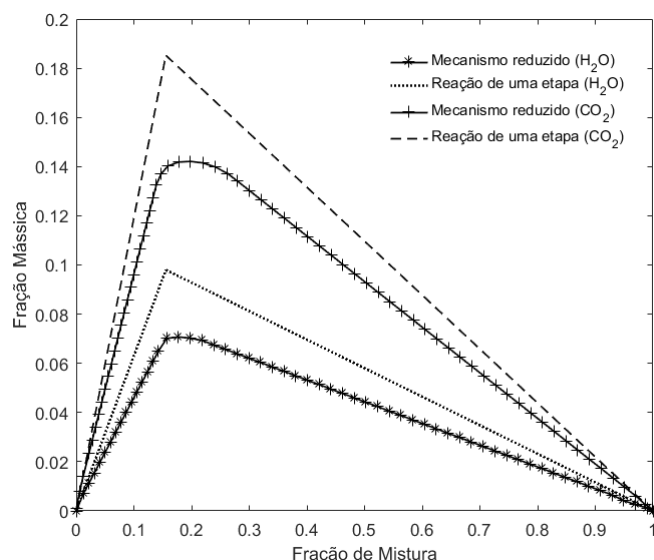


Figura 4.13: Comparação dos resultados numéricos das frações mássicas do H_2O e CO_2 no espaço da fração de mistura usando os mecanismos esqueleto e de uma etapa para uma chama difusiva de MF-*surrogate*.

4.2.3 Resultados Numéricos para o MB: Problema 3

Para verificar a aplicabilidade do mecanismo esqueleto proposto para o MB, foram realizadas simulações numéricas referentes ao trabalho desenvolvido por Niemann et al. [91], cujos resultados e dados experimentais são comparados ao do combustível em questão.

Sem perda de generalidade, as simulações foram adaptadas e realizadas conforme estrutura apresentada na Subseção 4.2.1, com configuração para o MB pré-vaporizado, onde a temperatura do combustível foi de 453 K e fração mássica de 0,5. Já para o oxidante, a temperatura foi de 298 K com fração mássica de 0,233.

As Figuras 4.14-4.16 mostram os perfis das frações mássicas das principais espécies (MB, O_2 , H_2O , CO_2 , CO e H_2) ao longo do comprimento da chama de MB, determinados pelos dados experimentais (indicado por exp) descritos no artigo

de Niemann et al. [91] e comparados com os resultados numéricos (indicado por num) desenvolvidos para esta validação.

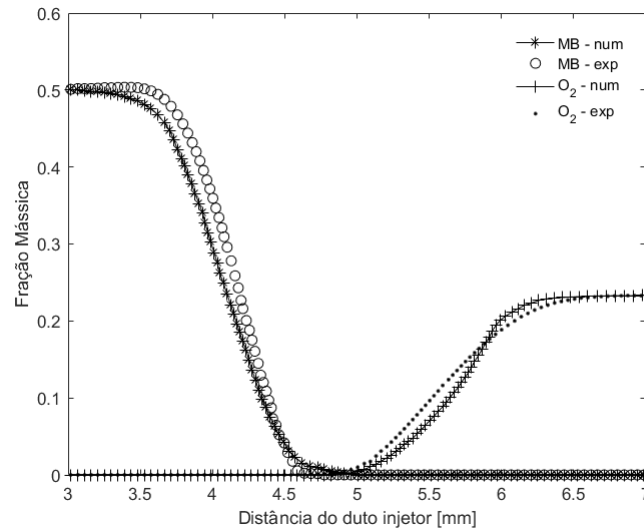


Figura 4.14: Comparação dos resultados numéricos e dados experimentais das frações mássicas do MB e O_2 na linha central da chama.

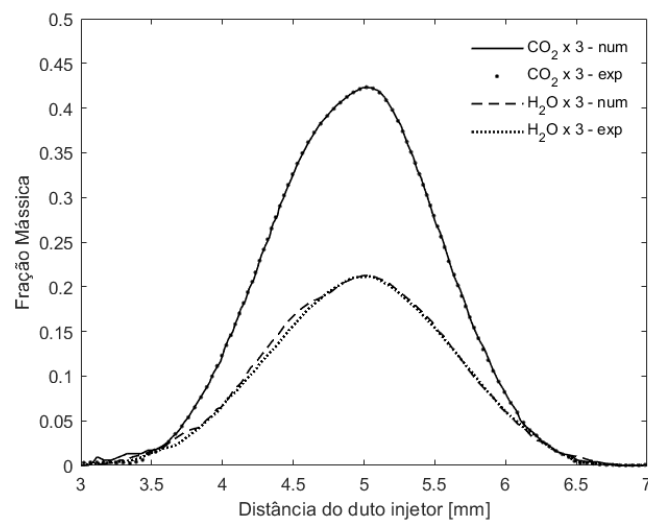


Figura 4.15: Comparação dos resultados numéricos e dados experimentais das frações mássicas do H_2O e CO_2 na linha central da chama de MB.

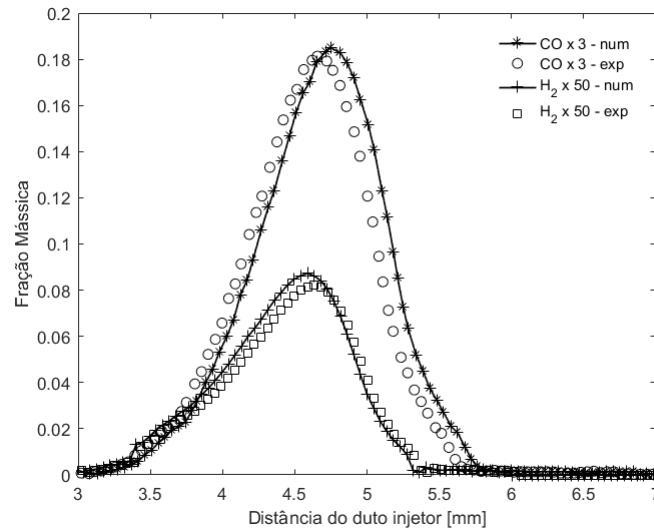


Figura 4.16: Comparação dos resultados numéricos e dados experimentais das frações mássicas do CO e H_2 na linha central da chama de MB.

A Figura 4.17 mostra o erro relativo percentual determinado a partir dos dados experimentais e simulados para CO_2 e H_2O . Neste caso, os valores para o erro ficaram próximos ao do erro médio em grande parte do domínio, mostrando que o modelo desenvolvido conseguiu se aproximar de forma satisfatória dos dados comparados. As frações mássicas decorrentes dos experimentos foi de aproximadamente 0,07 e 0,14 para H_2O e CO_2 , respectivamente. O erro relativo é maior nas regiões de baixa fração mássica; não significativo pois as frações mássicas destas espécies são pequenas nestas regiões.

Na Figura 4.18 são apresentados os resultados numéricos para as frações mássicas do H_2O e CO_2 no espaço da fração de mistura ao longo da linha central do queimador. Essas espécies são os produtos mais significantes na combustão do MB. Nos extremos $Z = 0$ e $Z = 1$ as frações de massa dos produtos são nulas, pois nesses pontos têm-se oxigênio puro ($Z = 0$) ou combustível puro ($Z = 1$). Tais valores crescem ao longo do espaço da fração de mistura até atingirem seu valor máximo em

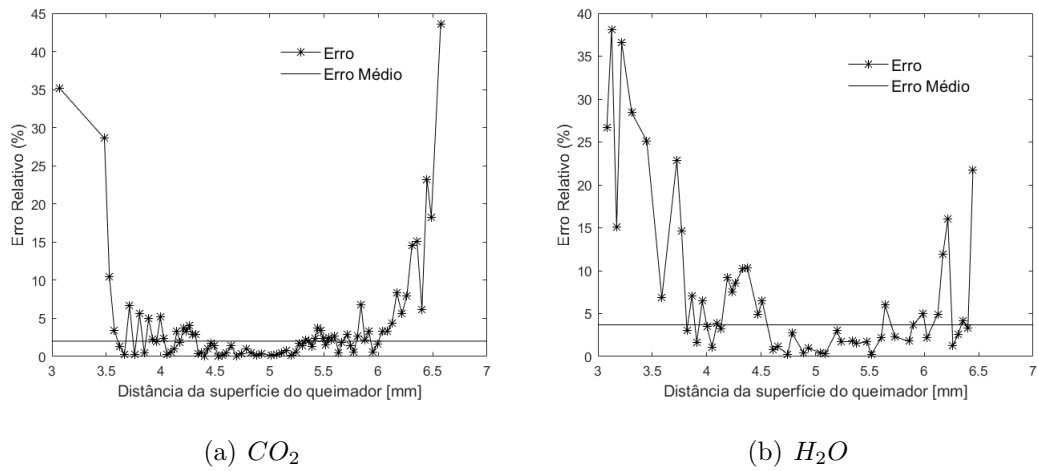


Figura 4.17: Erro relativo percentual das frações mássicas do CO_2 e H_2O na linha central da chama.

$Z_{st} \approx 0,16$, onde se encontra a mistura estequiométrica, ou seja, onde há condições ideais de queima.

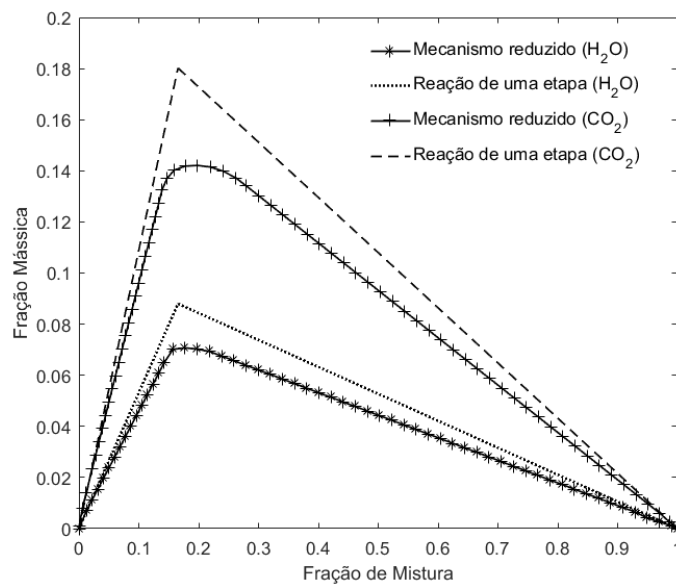


Figura 4.18: Comparação dos resultados numéricos das frações mássicas do CO_2 e H_2O no espaço da fração de mistura usando os mecanismos esqueleto e de uma etapa para uma chama difusiva de MB.

Os valores máximos das concentrações de H_2O e CO_2 para o mecanismo esqueleto são de, aproximadamente, 0,07 e 0,14, respectivamente. Esses resultados condizem de forma satisfatória com os dados experimentais encontrados no trabalho de Niemann et al. [91]. Já os resultados para a reação de uma única etapa, superestimam os resultados do mecanismo esqueleto, pois este não consegue captar detalhes importantes que um mecanismo formado por mais reações e mais espécies químicas pode considerar. A não suavidade da solução para uma etapa deve-se à desconsideração do termo difusivo, sendo sua solução do tipo Burke-Schumann.

4.2.4 Resultados Numéricos para o MB: Problema 4

Para validação do modelo desenvolvido para o MB, foram realizadas simulações numéricas conforme descrito no artigo de Kholghy et al. [63], cujos resultados e dados experimentais serviram de comparação com o combustível escolhido para esta pesquisa.

Neste artigo, foram apresentados resultados numéricos e experimentais para uma chama laminar difusiva *coflow* para um substituto (*surrogate*) do biodiesel. O resultado numérico foi para um combustível composto pela mistura de 50% de n-decano e 50% de octanoato de metila (molar), denominado B100-*surrogate*, para representar o MO, cujo resultado experimental é dado pelo mesmo.

O substituto usado para o MO neste desenvolvimento foi o MB. Para aproximar o fluxo de energia no modelo desenvolvido com o fluxo de energia dos experimentos, bem como o modelo numérico de Kholghy et al. [63], foram consideradas 4 moléculas de MB por molécula de MO, sendo denominado aqui por MB-*surrogate*. A Tabela 4.3 mostra a relação entre C , H e O para o MB-*surrogate*, B100-*surrogate* e Oleato de Metila.

Tabela 4.3: Comparação dos conteúdos atômicos do MB-*surrogate*, B100-*surrogate* [63] e Oleato de Metila.

| Componente | <i>C</i> | <i>H</i> | <i>O</i> |
|------------------------|----------|----------|----------|
| MB- <i>surrogate</i> | 20 | 40 | 8 |
| B100- <i>surrogate</i> | 19 | 40 | 2 |
| Oleato de Metila | 19 | 36 | 2 |

A configuração do fluxo reativo pode ser visualizada na Figura 4.19, cujas condições de entrada são semelhantes as usadas por Kholghy et al. [63]. A velocidade do fluxo de combustível é 0,4365 m/s, com temperatura de 700 K e fração molar de 0,952 para o nitrogênio e 0,048 para o combustível. A velocidade do fluxo de ar consiste em 0,2092 m/s, com temperatura de 400 K, e fração molar de 0,745 para o nitrogênio e 0,255 para o oxigênio. Os diâmetros interno e externo do injetor para o combustível possuem 10,9 mm e 12,7 mm, respectivamente, e o diâmetro interno do queimador é de 90,0 mm. Neste caso, o combustível foi injetado na forma de vapor.

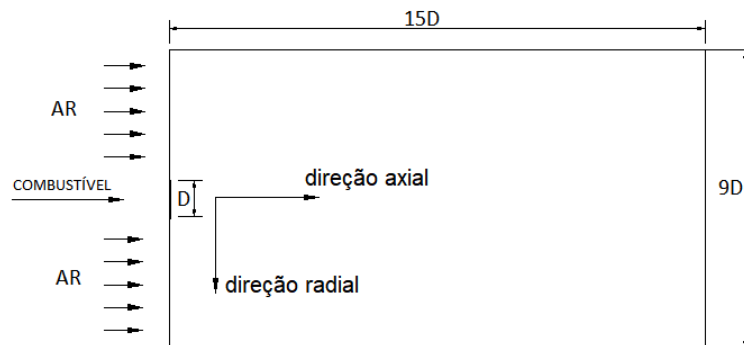


Figura 4.19: Geometria do domínio para a chama difusiva.

As equações de conservação foram discretizadas usando o esquema de diferenças finitas centradas de segunda ordem. A malha consistiu de $161 \times 41 \times 41$

pontos, e foi refinada do injetor em direção ao eixo do queimador, conforme mostra a Figura 4.20.

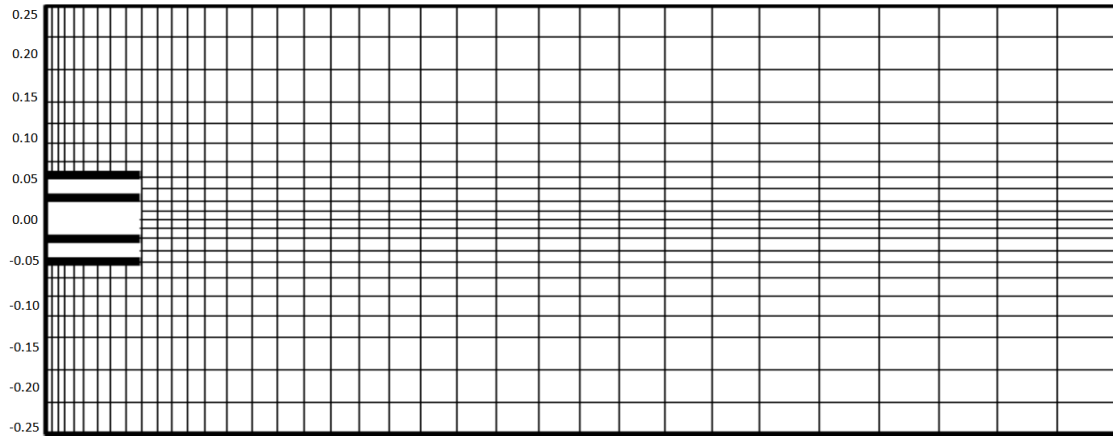


Figura 4.20: Malha para a chama difusiva.

Segundo Liu et al. [74], o refinamento da malha próximo ao bocal e frente de chama, cujas regiões geralmente possuem gradientes elevados, aumenta a qualidade da solução com custo computacional aceitável. O passo de tempo foi igual a $1,0 \times 10^{-5}$ segundos.

Os resultados obtidos mostram que a temperatura máxima calculada foi de 1910 K, de 1900 K via experimentos e de 1950 K via modelo numérico desenvolvido por Kholghy et al. [63], respectivamente. Os valores obtidos para o comprimento da chama são de 85 mm, de 80 mm, obtidos via experimentos e de 72 mm via modelo numérico de Kholghy et al. [63], respectivamente. Os resultados são mostrados na Figura 4.21.

A Figura 4.22 mostra o perfil de temperatura radial próximo à metade da chama. Para esta seção, na posição radial entre 4,5 mm e 5,5 mm, há um valor máximo para a temperatura, na qual a frente de chama está localizada. No ponto central, a mistura ainda é rica em combustível, havendo menos oxidante que o necessário para queimá-lo e, portanto, a temperatura acaba sendo menor que a

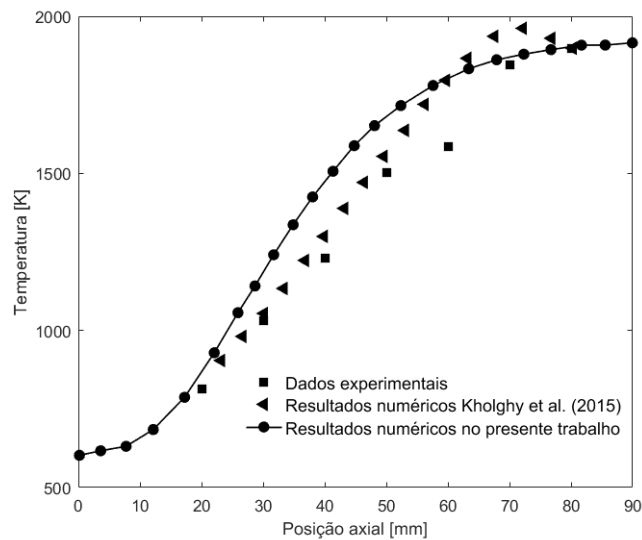


Figura 4.21: Comparação da temperatura na linha central da chama difusiva.

máxima. Para posições radiais maiores que 5,5 mm, a temperatura também é menor que a máxima e, assim, a mistura é pobre em combustível. Para esta seção, os valores das temperaturas calculados e experimentais de Kholghy et al. [63] concordam bem, a não ser na posição onde o raio é maior.

A Figura 4.23 mostra o perfil de temperatura radial na posição axial $z = 60$ mm. O resultados são satisfatórios comparados aos encontrados em Kholghy et al. [63].

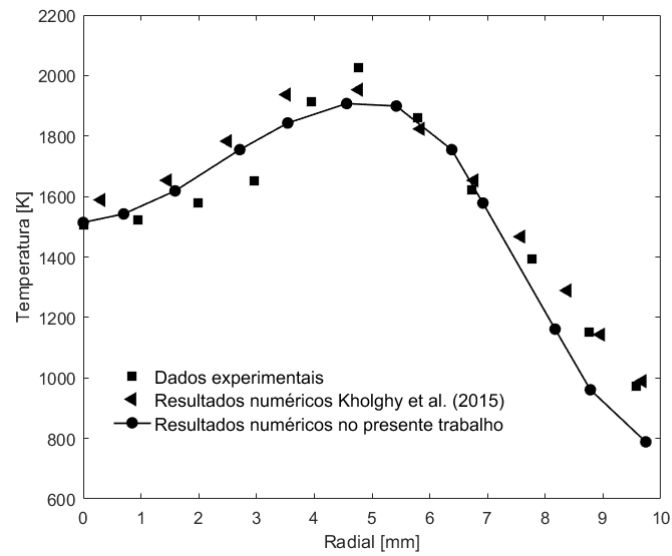


Figura 4.22: Comparação do perfil de temperatura radial em $z = 50$ mm para chama difusiva de MB.

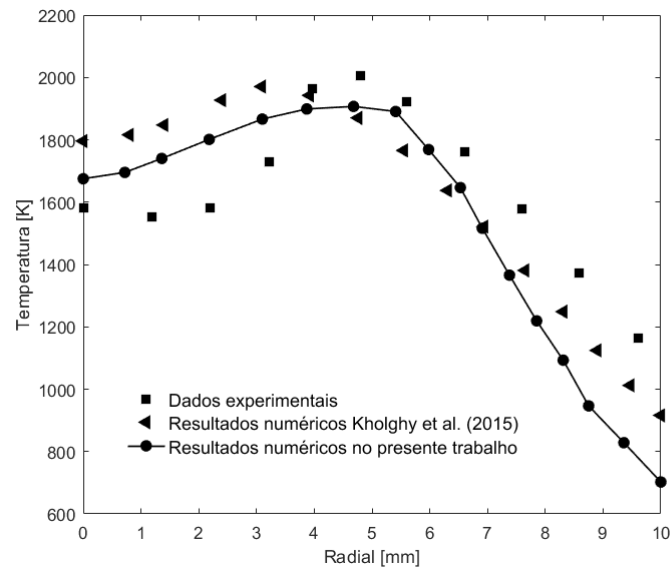


Figura 4.23: Comparação do perfil de temperatura radial em $z = 60$ mm para chama difusiva de MB.

Na Figura 4.24, temos a representação do perfil da temperatura radial na seção $z = 70$ mm. Nesta região, a temperatura é calculada no núcleo da chama e longe da linha central. Em termos dos resultados experimentais, há concordância razoável em boa parte do domínio. Contudo, verifica-se haver discrepância na captura da posição da chama. As diferenças nos resultados são da mesma ordem de magnitude dos desvios obtidos [63].

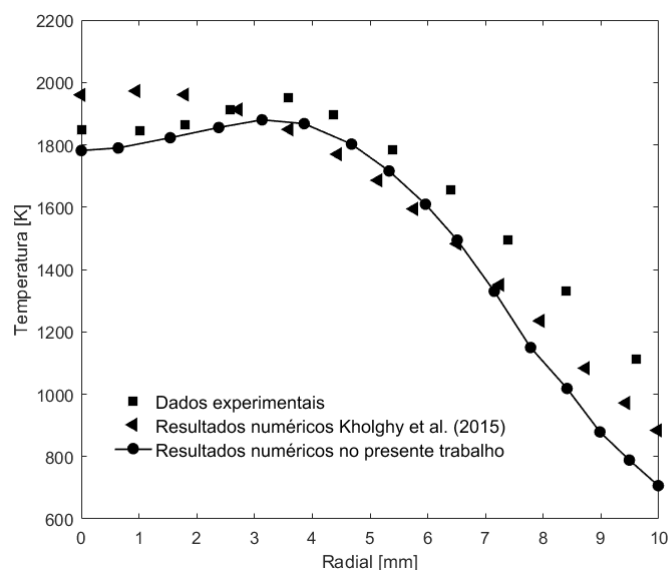


Figura 4.24: Comparação do perfil de temperatura radial em $z = 70$ mm para chama difusiva de MB.

Na Figura 4.25 apresenta-se os resultados do perfil de temperatura radial próximos da extinção da chama, localizada na posição $z = 80$ mm. Nesta seção, o perfil de temperatura numérico está de acordo com os dados experimentais. Estes resultados indicam, em conformidade com os vistos na Figura 4.21, haver um grande potencial do MB em comparação com o substituto do MO.

Para finalizar, a Figura 4.26 apresenta o mapa de temperatura, que mostra a geometria da chama e a região onde a temperatura possui valor máximo.

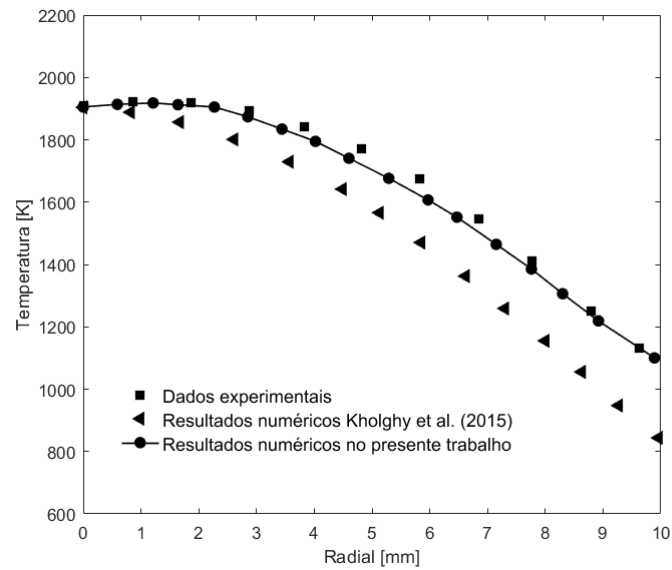


Figura 4.25: Comparação do perfil de temperatura radial em $z = 80$ mm para chama difusiva de MB.

O perfil da chama é muito semelhante ao observado no experimento realizado por Kholghy et al. [63]. No mapeamento da temperatura, verifica-se a presença do núcleo potencial próximo à saída do bico injetor, o qual é responsável por manter as reações de oxidação distantes do bocal. Este comportamento está de acordo com os dados encontrados na literatura [69].

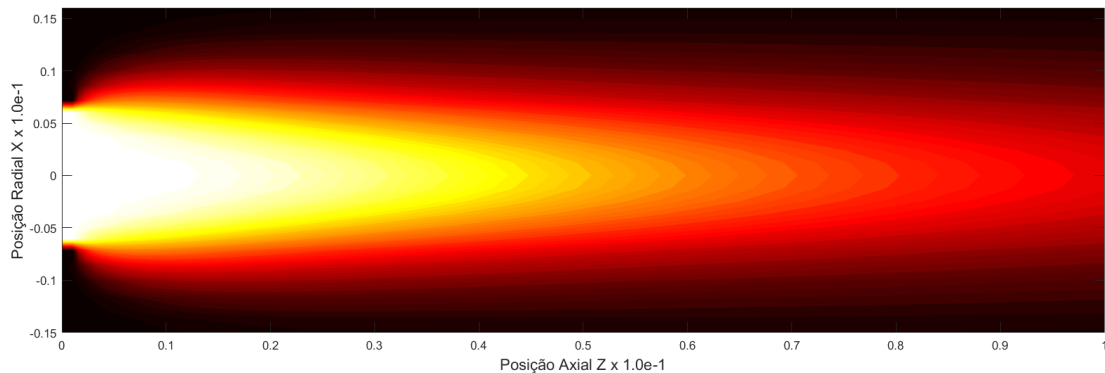


Figura 4.26: Mapa de temperatura para chama difusiva de MB.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o objetivo de viabilizar simulações para chamas de biodiesel, foram desenvolvidos mecanismos cinéticos esqueletos para o MF e MB como candidatos a substitutos de cadeia curta desse combustível para fins de modelagem. Após os procedimentos iniciais de redução através dos métodos DRG e DFS, foi proposto para fase final de redução um modelo de RNAs, cuja aplicação ocorreu nos mecanismos esqueletos determinados previamente.

O mecanismo cinético detalhado para o MF utilizado neste estudo é composto por 950 reações elementares entre 176 espécies químicas [41]. Já o mecanismo para o MB possui 1549 reações e 275 espécies [37]. Assim, simular todas as reações de combustão torna-se computacionalmente inviável em virtude do número elevado de reações e espécies constituintes. Neste aspecto, técnicas de redução para mecanismos cinéticos visam diminuir os esforços nas simulações numéricas envolvidas, fato que pode ser verificado nessa pesquisa. Aparentemente, a melhor estratégia é trabalhar com mecanismos cinéticos mais complexos, combinando diferentes técnicas de redução e aproveitando a vantagem que cada uma delas possui.

Após todos os procedimentos de redução terem sido aplicados nos mecanismos escolhidos para análise, foi obtido um mecanismo esqueleto para o MF contendo 43 reações elementares com 23 espécies químicas. Analogamente para o caso do MB, obteve-se um mecanismo esqueleto com 87 reações dentre 52 espécies. Os mecanismos desenvolvidos foram usados para calcular os termos fonte da equação (3.64) referentes as espécies químicas.

De acordo com os resultados encontrados nas Figuras 4.21-4.25, verificam-se dois fatos importantes: o primeiro deles é que o mecanismo esqueleto desenvolvido, com a solução do conjunto de equações de fluxo, pode ser aplicado como uma aproximação aceitável para a simulação de chamas difusivas de biodiesel.

O segundo fato, em se tratando de termos cinéticos, é que o MB-*surrogate* proposto pode ser usado como um substituto do biodiesel para chamas difusivas para altas temperaturas. Este resultado concorda com os encontrados no trabalho desenvolvido por Diévar et al. [35].

Apesar das simulações numéricas possuírem comportamento aceitável comparado com os dados experimentais, fica claro que este trabalho contém algumas simplificações para que se possa tomar conclusões definitivas. Os resultados foram obtidos para uma situação específica, de acordo com as configurações do experimento realizado. Só pelo fato que o experimento citado em Kholghy et al. [63] ter ocorrido pela injeção de combustível na fase gasosa, isto contribuiu para eliminar os efeitos da viscosidade e influenciar no tamanho das gotas para o jato de MO. Provavelmente, tais características não tenham influência significativa na distribuição do comprimento e temperatura da chama.

Outra situação a destacar, é que existem diferenças significativas entre a cinética de oxidação do MO e MB. No entanto, os resultados obtidos mostram que essas diferenças cinéticas podem ser absorvidas pelas escalas de tempo que dominam o fluxo reativo. Em particular, para uma chama difusiva na forma de jato laminar, o tempo característico pode ser considerado como a escala de tempo da difusão molecular.

Em se tratando dos resultados obtidos nas Figuras 4.14-4.16 para chamas difusivas de MB na configuração de combustível pré-vaporizado, mesmo ocorrendo uma adaptação no domínio para simulação numérica, houve boa concordância com os dados experimentais encontrados no artigo de Niemann et al. [91].

Por outro lado, os resultados numéricos para chamas difusivas de MF-*surrogate* verificados nas Figuras 4.11-4.13, não apresentam comportamento totalmente condizente com os dados experimentais do MB em todo domínio. Tal discrepância pode estar relacionada as diferenças entre a cinética de oxidação do MB e

MF-*surrogate*. Entretanto, os valores máximos para as frações mássicas dos principais produtos desta combustão, aproximam-se adequadamente quando comparados aos experimentos realizados por Niemann et al. [91].

Por fim, apesar dos resultados obtidos nas Figuras 4.4-4.6 estarem em conformidade com os dados experimentais encontrados na pesquisa desenvolvida por Dooley et al. [38], nota-se alguns desvios no domínio de comparação. Tais inconsistências podem ter ocorrido em decorrência das incertezas causadas durante as medições experimentais relatadas pelos autores, bem como na modelagem utilizada durante as simulações para chamas de MF à baixa pressão.

5.1 Produção Científica

Apresenta-se aqui a produção científica gerada com este trabalho.

Artigos submetidos para publicação

1. F.R.R. Padilha, A.L. de Bortoli. Solutions for a laminar jet diffusion flame of methyl formate using a skeletal mechanism obtained by applying ANNs. Submetido para *Journal of Mathematical Chemistry*, 2019;
2. F.R.R. Padilha, A.L. de Bortoli. Generation of a Skeletal Mechanism for Methyl Butanoate Combustion via ANN-Based Methods. Submetido para *Combustion and Flame*, 2019.

Pesquisas como esta são importantes, pois a validação de modelos cinéticos químicos para compostos com baixo peso molecular, servem como suporte para estender tal aplicabilidade à mecanismos cinéticos de ésteres com maior peso molecular, e espera-se que esses sejam ainda melhores substitutos para o diesel e biodiesel.

O diferencial deste trabalho está na união eficiente de algumas técnicas relacionadas à redução de mecanismos cinéticos, utilizando alguns candidatos a substitutos do biodiesel durante os processos de combustão, com um método envolvendo Inteligência Artificial (RNAs), cuja implementação do modelo proporcionou a obtenção de resultados satisfatórios com tempo computacional razoável.

Além da modelagem de chamas difusivas para o MF e MB, este trabalho contribuiu na obtenção de mecanismos cinéticos esqueletos úteis para este tipo de problema. Uma vez que os mecanismos cinéticos detalhados requerem alto custo computacional devido às equações necessárias para cada espécie química envolvida no sistema, a redução dos mesmos, possibilitou determinar com maior precisão as espécies químicas importantes da cadeia principal dos compostos analisados.

Uma das principais vantagens na utilização de mecanismos esqueletos é a diminuição do custo computacional para resolver o sistema de equações diferenciais, sendo para os casos analisados de duas ordens de magnitude, uma vez que o número de espécies químicas foi reduzido aproximadamente na mesma ordem.

A concordância geral entre os modelos propostos *versus* experimentos apresentados no decorrer dessa pesquisa, indicam que os processos importantes relacionados à oxidação do MF e MB foram bem compreendidos e que a metodologia empregada para modelar sua construção mostrou-se eficaz, de modo que pode ser aplicada para descrever a oxidação de ésteres metílicos maiores e outros combustíveis oxigenados.

Referências Bibliográficas

- [1] ABREU, Y. V., OLIVEIRA, M. A. G., AND GUERRA, S. M. G. *Energia, Economia, Rotas Tecnológicas. Textos Seleccionados*. Eumed.Net, 2010.
- [2] AIKEN, R. C. *Stiff Computation*. 1985.
- [3] AKBAR ALI, M., AND VIOLI, A. Reaction pathways for the thermal decomposition of methyl butanoate. *The Journal of Organic Chemistry* 78, 12 (2013), 5898–5908.
- [4] AKIH-KUMGEH, B., AND BERGTHORSON, J. M. Skeletal chemical kinetic mechanisms for syngas, methyl butanoate, n-heptane, and n-decane. *Energy & Fuels* 27, 4 (2013), 2316–2326.
- [5] AKIH-KUMGEH, B., AND BERGTHORSON, J. M. Skeletal mechanisms of n-butanol, methyl butanoate, and syngas using alternate species elimination (ASE). In *8th US National Combustion Meeting 2013* (2013), vol. 1, Western States Section/Combustion Institute, pp. 288–293.
- [6] ALIM, M. A., AND MALALASEKERA, W. Transport and chemical kinetics of H₂/N₂ jet flame: a flamelet modelling approach with NO_x prediction. *Journal of Naval Architecture and Marine Engineering* 1 (2005), 33–40.
- [7] ALZUETA, M. U., ARANDA, V., MONGE, F., MILLERA, Á., AND BILBAO, R. Oxidation of methyl formate and its interaction with nitric oxide. *Combustion and Flame* 160, 5 (2013), 853–860.
- [8] AN, H., YANG, W., MAGHBOULI, A., LI, J., AND CHUA, K. A skeletal mechanism for biodiesel blend surrogates combustion. *Energy Conversion and Management* 81 (2014), 51–59.

- [9] AN, J., AND JIANG, Y. Differences between direct relation graph and error-propagation-based reduction methods for large hydrocarbons. *Proceedia Engineering* 62 (2013), 342–349. 9th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology.
- [10] ARIS, R. *Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluid Mechanics*. Dover Books on Mathematics. Dover Publications, 1990.
- [11] BLASCO, J., FUEYO, N., DOPAZO, C., AND BALLESTER, J. Modelling the temporal evolution of a reduced combustion chemical system with an artificial neural network. *Combustion and Flame* 113, 1 (1998), 38–52.
- [12] BLASCO, J. A., FUEYO, N., LARROYA, J. C., DOPAZO, C., AND CHEN, Y. J. A single-step time-integrator of a methane-air chemical system using artificial neural networks. *Computers & Chemical Engineering* 23, 9 (1999), 1127–1133.
- [13] BORTOLI, Á. L. D., ANDREIS, G. S. L., AND PEREIRA, F. N. Chapter 2 - chemical kinetics. In *Modeling and Simulation of Reactive Flows*. Elsevier, 2015, pp. 11–33.
- [14] BORTOLI, Á. L. D., ANDREIS, G. S. L., AND PEREIRA, F. N. Chapter 5 - models for reactive flows. In *Modeling and Simulation of Reactive Flows*. Elsevier, 2015, pp. 73–122.
- [15] BORTOLI, Á. L. D., AND PEREIRA, F. N. Obtaining a reduced kinetic mechanism for methyl butanoate. *Journal of Mathematical Chemistry* (2019), 1–22.
- [16] BORTOLI, Á. L. D., VAZ, F. A., ANDREIS, G. S. L., AND MARTINS, I. Systematic reduction of combustion reaction mechanisms of common hydrocarbons and oxygenated fuels. *AIP Conference Proceedings* 1281 (2010), 558–561.

- [17] BP. Statistical review of world energy. *BP p.l.c* (2018).
- [18] BRAKORA, J. L., RA, Y., REITZ, R. D., MCFARLANE, J., AND DAW, C. S. Development and validation of a reduced reaction mechanism for biodiesel-fueled engine simulations. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* (2008), 675–702.
- [19] BUBLITZ, C. Aplicação da análise assintótica na verificação de mecanismos cinéticos reduzidos. Dissertação de mestrado, PPGMAP-UFRGS, 2016.
- [20] BUCKMASTER, J., CLAVIN, P., LIÑÁN, A., MATALON, M., PETERS, N., SIVASHINSKY, G., AND WILLIAMS, F. A. Combustion theory and modeling. *Proceedings of the Combustion Institute 30* (2005), 1–19.
- [21] BUI, T., AND BUI, T. Numerical methods for extremely stiff systems of ordinary differential equations. *Applied Mathematical Modelling 3*, 5 (1979), 355–358.
- [22] BUTCHER, J. C. *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, 5 ed. John Wiley & Sons, 2016.
- [23] BYKOV, V., NEAGOS, A., AND MAAS, U. On transient behavior of non-premixed counter-flow diffusion flames within the REDIM based model reduction concept. *Proceedings of the Combustion Institute 34*, 1 (2013), 197–203.
- [24] CHRISTENSEN, M., NILSSON, E., AND KONNOV, A. The temperature dependence of the laminar burning velocities of methyl formate+air flames. *Fuel 157* (2015), 162–170.
- [25] CONIGLIO, L., BENNADJI, H., GLAUDE, P., HERBINET, O., AND BILLAUD, F. Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling - advances

- and future refinements. *Progress in Energy and Combustion Science* 39, 4 (2013), 340–382.
- [26] CORMEN, T., LEISERSON, C., RIVEST, R., AND STEIN, C. *Introduction to Algorithms*, 3 ed. MIT Press, Cambridge, MA, 2009.
- [27] CURRAN, H., GAFFURI, P., PITZ, W., AND WESTBROOK, C. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. *Combustion and Flame* 129, 3 (2002), 253–280.
- [28] DE, S., AGARWAL, A. K., CHAUDHURI, S., AND SEN, S. *Modeling and Simulation of Turbulent Combustion*. Springer, 2018.
- [29] DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management* 42, 11 (2001), 1357–1378.
- [30] DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management* 44, 13 (2003), 2093–2109.
- [31] DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 33, 1 (2007), 1–18.
- [32] DEMIRBAS, A. *Biofuels: Securing the Planet’s Future Energy Needs*. Springer-Verlag London Limited, 2009.
- [33] DEMIRBAS, A. *Biohydrogen: For Future Engine Fuel Demands*. Springer-Verlag London Limited, 2009.
- [34] DEUFLHARD, P. *Newton Methods for Nonlinear Problems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [35] DIÉVART, P., WON, S. H., GONG, J., DOOLEY, S., AND JU, Y. A comparative study of the chemical kinetic characteristics of small methyl

- esters in diffusion flame extinction. *Proceedings of the Combustion Institute* 34, 1 (2013), 821–829.
- [36] DOOLEY, S., BURKE, M., CHAOS, M., STEIN, Y., DRYER, F., ZHUKOV, V. P., FINCH, O., SIMMIE, J., AND CURRAN, H. Methyl formate oxidation: Speciation data, laminar burning velocities, ignition delay times, and a validated chemical kinetic model. *International Journal of Chemical Kinetics* 42, 9 (2010), 527–549.
- [37] DOOLEY, S., CURRAN, H., AND SIMMIE, J. Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate. *Combustion and Flame* 153, 1 (2008), 2–32.
- [38] DOOLEY, S., DRYER, F., YANG, B., WANG, J., COOL, T., KASPER, T., AND HANSEN, N. An experimental and kinetic modeling study of methyl formate low-pressure flames. *Combustion and Flame* 158, 4 (2011), 732–741.
- [39] EGÜZ, U., AYYAPUREDDI, S., BEKDEMİR, C., SOMERS, B., AND DE GOEY, P. Manifold resolution study of the FGM method for an igniting diesel spray. *Fuel* 113 (2013), 228–238.
- [40] FAROOQ, A., DAVIDSON, D., HANSON, R., HUYNH, L., AND VIOLI, A. An experimental and computational study of methyl ester decomposition pathways using shock tubes. *Proceedings of the Combustion Institute* 32, 1 (2009), 247–253.
- [41] FISHER, E., PITZ, W., CURRAN, H., AND WESTBROOK, C. Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels. *Proceedings of the Combustion Institute* 28, 2 (2000), 1579–1586.

- [42] FLATH, R. A., AND FORREY, R. R. Volatile components of smooth cayenne pineapple. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 18, 2 (1970), 306–309.
- [43] FLOREANO, D., AND MATTIUSI, C. *Bio-Inspired Artificial Intelligence: Theories, Methods, and Technologies*. The MIT Press, 2008.
- [44] GAÏL, S., THOMSON, M., SARATHY, S., SYED, S., DAGAUT, P., DIÉVART, P., MARCHESE, A., AND DRYER, F. A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion. *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 1 (2007), 305–311.
- [45] GOLOVITCHEV, V. I., AND YANG, J. Construction of combustion models for rapeseed methyl ester bio-diesel fuel for internal combustion engine applications. *Biotechnology Advances* 27, 5 (2009), 641–655.
- [46] GONZÁLEZ-PINTO, S., HERNÁNDEZ-ABREU, D., AND PÉREZ-RODRÍGUEZ, S. Rosenbrock-type methods with inexact AMF for the time integration of advection diffusion reaction PDEs. *Journal of Computational and Applied Mathematics* 262 (2014), 304–321.
- [47] GRANA, R., FRASSOLDATI, A., CUOCI, A., FARAVELLI, T., AND RANZI, E. A wide range kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of methyl butanoate and methyl decanoate. Note I: Lumped kinetic model of methyl butanoate and small methyl esters. *Energy* 43, 1 (2012), 124–139.
- [48] GRAUPE, D. *Principles of Artificial Neural Networks*, 3 ed. Advanced Series in Circuits and Systems. World Scientific Publishing Company, 2013.

- [49] GRIFFITHS, J. Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science* 21, 1 (1995), 25–107.
- [50] HAIRER, E., NORSETT, S. P., AND WANNER, G. *Solving Ordinary, Differential Equations II. Stiff and Differential-Algebraic Problems*, 2 ed. Springer-Verlag, 2002.
- [51] HAKKA, M. H., BENNADJI, H., BIET, J., YAHYAOU, M., SIRJEAN, B., WARTH, V., CONIGLIO, L., HERBINET, O., GLAUDE, P. A., BILLAUD, F., AND BATTIN-LECLERC, F. Oxidation of methyl and ethyl butanoates. *International Journal of Chemical Kinetics* 42, 4 (2010), 226–252.
- [52] HARTEN, A. High resolution schemes for hyperbolic conservation laws. *Journal of Computational Physics* 49, 3 (1983), 357–393.
- [53] HAYKIN, S. *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. International Edition. Prentice Hall, 1999.
- [54] HAYKIN, S. *Neural Networks and Learning Machines*, 3 ed. Pearson Prentice Hall, 2009.
- [55] HERBINET, O., PITZ, W. J., AND WESTBROOK, C. K. Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate. *Combustion and Flame* 154, 3 (2008), 507–528.
- [56] HOPFIELD, J. J. Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 79, 8 (1982), 2554–2558.
- [57] HORDESKI, M. F. *Alternative Fuels: The Future of Hydrogen*, 2 ed. The Fairmont Press, 2008.

- [58] HORNIK, K., STINCHCOMBE, M., AND WHITE, H. Multilayer feed-forward networks are universal approximators. *Neural Networks* 2, 5 (1989), 359–366.
- [59] IHME, M., MARSDEN, A. L., AND PITSCH, H. On the optimization of artificial neural networks for application to the approximation of chemical systems. *Center for Turbulence Research* (2006), 105–118.
- [60] JACOBS, R. A. Increased rates of convergence through learning rate adaptation. *Neural Networks* 1, 4 (1988), 295–307.
- [61] JOGUNOLA, O., SALMI, T., KANGAS, M., AND MIKKOLA, J. P. Determination of the kinetics and mechanism of methyl formate synthesis in the presence of a homogeneous catalyst. *Chemical Engineering Journal* 203 (2012), 469–479.
- [62] KALOGIROU, S. A. Artificial intelligence for the modeling and control of combustion processes: a review. *Progress in Energy and Combustion Science* 29, 6 (2003), 515–566.
- [63] KHOLGHY, M. R., WEINGARTEN, J., AND THOMSON, M. J. A study of the effects of the ester moiety on soot formation and species concentrations in a laminar coflow diffusion flame of a surrogate for B100 biodiesel. *Proceedings of the Combustion Institute* 35, 1 (2015), 905–912.
- [64] KUHN, M. H. Organization of behavior: A neuropsychological theory. *The ANNALS of the American Academy of Political and Social Science* 271, 1 (1950), 216–217.
- [65] KUO, K. *Principles of Combustion*, 2 ed. John Wiley & Sons, 2005.
- [66] KUO, K. K., AND ACHARYA, R. *Fundamentals of Turbulent and Multi-Phase Combustion*. John Wiley & Sons, 2012.

- [67] LAM, S. H., AND GOUSSIS, D. A. The CSP method for simplifying kinetics. *International Journal of Chemical Kinetics* 26, 4 (1994), 461–486.
- [68] LAW, C. K. Heat and mass transfer in combustion: fundamental concepts and analytical techniques. *Progress in Energy and Combustion Science* 10 (1984), 295–318.
- [69] LEE, J. H. W., AND CHU, V. H. *Turbulent Jets*. Springer US, 2003, pp. 21–54.
- [70] LEER, B. V. Towards the ultimate conservative difference scheme. II. monotonicity and conservation combined in a second-order scheme. *Journal of Computational Physics* 14, 4 (1974), 361–370.
- [71] LEUNG, K. M., AND LINDSTEDT, R. P. Detailed kinetic modeling of C₁-C₃ alkane diffusion flames. *Combustion and Flame* 102, 1 (1995), 129–160.
- [72] LI, N., WANG, S., REN, Q., LI, S., AND SUN, Y. Catalytic mechanisms of methanol oxidation to methyl formate on vanadia-titania and vanadia-titania-sulfate catalysts. *The Journal of Physical Chemistry* 120, 51 (2016), 29290–29301.
- [73] LIN, K. C., TAO, H., KAO, F., AND CHIU, C. Minimized skeletal mechanism for methyl butanoate oxidation and its application to the prediction of C₃-C₄ products in nonpremixed flames: A base model of biodiesel fuels. *Energy & Fuels* 30, 2 (2016), 1354–1363.
- [74] LIU, C., LIU, Z., AND MCCORMICK, S. Multilevel adaptive methods for laminar diffusion flames. *Journal of Scientific Computing* 8, 4 (1993), 341–355.

- [75] LIU, C., ZUO, Z., AND FENG, H. Skeletal and reduced chemical kinetic mechanisms for methyl butanoate autoignition. *Energy & Fuels* 31, 1 (2017), 891–895.
- [76] LIU, W., KELLEY, A. P., AND LAW, C. K. Non-premixed ignition, laminar flame propagation, and mechanism reduction of n-butanol, isobutanol, and methyl butanoate. *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 1 (2011), 995–1002.
- [77] LIU, Y., LAU, K., CHAN, C., GUO, Y., AND LIN, W. Structures of scalar transport in 2D transitional jet diffusion flames by LES. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46, 20 (2003), 3841–3851.
- [78] LU, T., AND LAW, C. K. A directed relation graph method for mechanism reduction. *Proceedings of the Combustion Institute* 30, 1 (2005), 1333–1341.
- [79] LU, T., AND LAW, C. K. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n-heptane and iso-octane. *Combustion and Flame* 144, 1 (2006), 24–36.
- [80] LU, T., AND LAW, C. K. On the applicability of directed relation graphs to the reduction of reaction mechanisms. *Combustion and Flame* 146, 3 (2006), 472–483.
- [81] LUO, Z., LU, T., MACIASZEK, M. J., SOM, S., AND LONGMAN, D. E. A reduced mechanism for high-temperature oxidation of biodiesel surrogates. *Energy & Fuels* 24, 12 (2010), 6283–6293.
- [82] MAAS, U., AND WARNATZ, J. Ignition processes in carbon-monoxide-hydrogen-oxygen mixtures. *Symposium (International) on Combustion* 22, 1 (1989), 1695–1704.

- [83] MARINOV, N. M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics* 31, 3 (1999), 183–220.
- [84] MAZUMDER, S. Chapter 2 - the finite difference method. In *Numerical Methods for Partial Differential Equations*, S. Mazumder, Ed. Academic Press, 2016, pp. 51–101.
- [85] MCCULLOCH, W. S., AND PITTS, W. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *The Bulletin of Mathematical Biophysics* 5, 4 (1943), 115–133.
- [86] METCALFE, W. K., SIMMIE, J. M., AND CURRAN, H. J. Ab initio chemical kinetics of methyl formate decomposition: The simplest model biodiesel. *The Journal of Physical Chemistry A* 114, 11 (2010), 5478–5484.
- [87] MINSKY, M. L., AND PAPERT, S. A. *Perceptrons: Expanded Edition*. MIT Press, 1988.
- [88] MOTA, C. J. A., AND MONTEIRO, R. S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. *Química Nova* 36 (2013), 1483–1490.
- [89] MÜLLER, C. M., SESHADRI, K., AND CHEN, J. Y. *Reduced kinetic mechanisms for counterflow methanol diffusion flames*. In: *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. Lecture Notes in Physics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993.
- [90] MURALIDHARAN, K., AND VASUDEVAN, D. Applications of artificial neural networks in prediction of performance, emission and combustion characteristics of variable compression ratio engine fuelled with waste cooking oil biodiesel. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering* 37, 3 (2015), 915–928.

- [91] NIEMANN, U., SEISER, R., AND SESHADRI, K. Ignition and extinction of low molecular weight esters in nonpremixed flows. *Combustion Theory and Modelling* 14, 6 (2010), 875–891.
- [92] OKINO, M. S., AND MAVROVOUNIOTIS, M. L. Simplification of mathematical models of chemical reaction systems. *Chemical Reviews* 98, 2 (1998), 391–408.
- [93] OLSSON, L. *Biofuels*. Advances in Biochemical Engineering. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [94] PEPIOT-DESJARDINS, P., AND PITSCH, H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame* 154 (2008), 67–81.
- [95] PEREIRA, F. N., AND BORTOLI, Á. L. D. Solutions for a turbulent jet diffusion flame of ethanol with NO_x formation using a reduced kinetic mechanism obtained by applying ANNs. *Fuel* 231 (2019), 373–378.
- [96] PETERS, N. *Turbulent Combustion*. Cambridge Monographs on Mechanics. Cambridge University Press, 2000.
- [97] PETERS, N., AND ROGG, B. *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. Lecture Notes in Physics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993.
- [98] PITSCH, H., AND STEINER, H. Large-eddy simulation of a turbulent piloted methane/air diffusion flame (Sandia flame D). *Physics of Fluids* 12, 10 (2000), 2541–2554.
- [99] PLETCHER, R. H., TANNEHILL, J. C., AND ANDERSON, D. *Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer*, 3 ed. Series in Computational and Physical Processes in Mechanics and Thermal Sciences. Taylor & Francis, 2012.

- [100] POINSOT, T., AND VEYNANTE, D. *Theoretical and Numerical Combustion*, 3 ed. Bordeaux, 2012.
- [101] PORUMBEL, I., PETCU, A. C., FLOREAN, F. G., AND HRITCU, C. E. Artificial neural networks for modeling of chemical source terms in CFD simulations of turbulent reactive flows. In *Modeling and Optimization of the Aerospace, Robotics, Mechatronics, Machines-Tools, Mechanical Engineering and Human Motricity Fields* (2014), vol. 555 of *Applied Mechanics and Materials*, Trans Tech Publications, pp. 395–400.
- [102] PRESS, W. H., TEUKOLSKY, S. A., VETTERLING, W. T., AND FLANNERY, B. P. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, 3 ed. Cambridge University Press, 2007.
- [103] PRIDDY, K., AND KELLER, P. *Artificial Neural Networks: An Introduction*. SPIE tutorial texts. Society of Photo Optical, 2005.
- [104] QUAN-DE, W. Skeletal mechanism generation for methyl butanoate combustion via directed relation graph based methods. *Acta Physico Chimica Sinica* 32, 3 (2016), 595–604.
- [105] REN, W., LAM, K.-Y., PYUN, S., FAROOQ, A., DAVIDSON, D., AND HANSON, R. Shock tube/laser absorption studies of the decomposition of methyl formate. *Proceedings of the Combustion Institute* 34, 1 (2013), 453–461.
- [106] ROJAS, R. *Neural Networks: A Systematic Introduction*. Springer-Verlag New York, 1996.
- [107] ROSENBLATT, F. The perceptron: A probabilistic model for information storage and organization in the brain. *Psychological Review* (1958), 65–386.

- [108] RUMELHART, D. E., HINTON, G. E., AND WILLIAMS, R. J. Parallel distributed processing: Explorations in the microstructure of cognition. MIT Press, 1986, ch. Learning Internal Representations by Error Propagation, pp. 318–362.
- [109] SARATHY, S., THOMSON, M., PITZ, W., AND LU, T. An experimental and kinetic modeling study of methyl decanoate combustion. *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 1 (2011), 399–405.
- [110] SCHIPPMANN, B., AND BURCHARD, H. Rosenbrock methods in biogeochemical modelling: A comparison to Runge-Kutta methods and modified Patankar schemes. *Ocean Modelling* 37, 3 (2011), 112–121.
- [111] SEN, B., AND MENON, S. Artificial neural networks based chemistry-mixing subgrid model for LES. *American Institute of Aeronautics and Astronautics* 241 (2009), 1–17.
- [112] SEN, B. A., AND MENON, S. Turbulent premixed flame modeling using artificial neural networks based chemical kinetics. *Proceedings of the Combustion Institute* 32, 1 (2009), 1605–1611.
- [113] SEN, B. A., AND MENON, S. Linear eddy mixing based tabulation and artificial neural networks for large eddy simulations of turbulent flames. *Combustion and Flame* 157, 1 (2010), 62–74.
- [114] SHIEH, D. S., CHANG, Y., AND CARMICHAEL, G. R. The evaluation of numerical techniques for solution of stiff ordinary differential equations arising from chemical kinetic problems. *Environmental Software* 3, 1 (1988), 28–38.
- [115] SINHA, N. K., GUPTA, M., AND RAO, D. H. Dynamic neural networks: an overview. *Proceedings of IEEE International Conference on Industrial Technology* 2 (2000), 491–496.

- [116] SULI, E., AND MAYERS, D. F. *An Introduction to Numerical Analysis*. Cambridge University Press, 2003.
- [117] SUZUKI, K. *Artificial Neural Networks - Architectures and Applications*. Intech, 2013.
- [118] SWEBY, P. K. High resolution schemes using flux limiters for hyperbolic conservation laws. *SIAM Journal on Numerical Analysis* 21, 5 (1984), 995–1011.
- [119] THOMAS, W. J. *Numerical Partial Differential Equations: Conservation Laws and Elliptic Equations*. Texts in Applied Mathematics. 1999.
- [120] TOMBOULIDES, A. G., LEE, J. C. Y., AND ORSZAG, S. A. Numerical simulation of low Mach number reactive flows. *Journal of Scientific Computing* 12, 2 (1997), 139–167.
- [121] TURÁNYI, T. Reduction of large reaction mechanisms. *New Journal of Chemistry* 14 (1990), 795–803.
- [122] TURNS, S. R. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*, 3 ed. Combustion Engineering. McGraw-Hill, 2012.
- [123] VERWER, J. G. An analysis of Rosenbrock methods for nonlinear stiff initial value problems. *SIAM Journal on Numerical Analysis* 19, 1 (1982), 155–170.
- [124] VOSS, D. Fourth-order parallel Rosenbrock formulae for stiff systems. *Mathematical and Computer Modelling* 40, 11 (2004), 1193–1198.
- [125] WARNATZ, J., MAAS, U., AND DIBBLE, R. W. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, 4 ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.

- [126] WEST, R. H., GOLDSMITH, C. F., HARPER, M. R., GREEN, W. H., CATOIRE, L., AND CHAUMEIX, N. Kinetic modeling of methyl formate oxidation. In *7th US National Technical Meeting of the Combustion Institute* (2011).
- [127] WESTBROOK, C., NAIK, C., HERBINET, O., PITZ, W., MEHL, M., SARATHY, S., AND CURRAN, H. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels. *Combustion and Flame* 158, 4 (2011), 742–755.
- [128] WILLIAMS, F. A. *Combustion Theory: The Fundamental Theory of Chemically Reacting Flow Systems*, 2 ed. Combustion Science and Engineering. The Benjamin/Cummings Publishing Company, 1985.
- [129] YANG, B., WESTBROOK, C. K., COOL, T. A., HANSEN, N., AND KOHSE-HÖINGHAUS, K. Fuel-specific influences on the composition of reaction intermediates in premixed flames of three $C_5H_{10}O_2$ ester isomers. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 15 (2011), 6901–6913.
- [130] YOUNGJAE LEE, K. Y. H. Chemical Mechanism Reduction and Validation of Methyl Butanoate by Automatic Reduction Procedure. *Journal of the Korean Society of Combustion* 21 (2016), 16–23.
- [131] ZHOU, Z., LÜ, Y., WANG, Z., XU, Y., ZHOU, J., AND CEN, K. Systematic method of applying ANN for chemical kinetics reduction in turbulent premixed combustion modeling. *Chinese Science Bulletin* 58, 4 (2013), 486–492.

Apêndice A MECANISMO PARA CHAMAS DE MF/AR

A seguir, apresenta-se o mecanismo esqueleto de reação para chamas de MF com o ar, obtido após a redução do respectivo mecanismo detalhado através dos métodos DRG e DFS, bem como um modelo de RNAs. Este mecanismo é formado por 43 reações elementares e 23 espécies químicas, o qual pode ser identificado como uma representação suficientemente boa da cinética elementar. Pode-se usar este mecanismo como partida para um processo de redução final. A velocidade específica k_i de cada reação elementar i da Tabela A.1 é obtida através da relação:

$$k_i = AT^\beta \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{A.1})$$

onde A é o fator de frequência, T a temperatura, β o expoente da temperatura, E a energia de ativação e R a constante dos gases ideais.

Tabela A.1: Mecanismo reduzido para chamas de MF/ar; as unidades são mol, cm³, s, K e cal/mol.

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|--|----------|---------|-------|
| 1 | $CH_3OCHO + OH = H_2O + CH_2OCHO$ | 0.52E+10 | 0.97 | 1590 |
| 2 | $HCO + OH = CO + H_2O$ | 0.10E+15 | 0.00 | 0 |
| 3 | $CO + OH = CO_2 + H$ | 0.14E+00 | 1.95 | -1347 |
| 4 | $CH_2 + H = CH + H_2$ | 0.10E+19 | -1.56 | 0 |
| 5 | $CH_3OCHO + CH_3O = CH_3OH + CH_2OCHO$ | 0.16E+12 | 0.00 | 7000 |
| 6 | $CH_3OCHO + HO_2 = H_2O_2 + CH_2OCHO$ | 0.84E+13 | 0.00 | 20440 |
| 7 | $CH_3OCHO + H = H_2 + CH_3OCO$ | 0.65E+06 | 2.40 | 4471 |
| 8 | $CH_3OCHO + O_2 = HO_2 + CH_2OCHO$ | 0.30E+14 | 0.00 | 32800 |
| 9 | $CH_3OCHO + HO_2 = H_2O_2 + CH_3OCO$ | 0.28E+13 | 0.00 | 17690 |
| 10 | $CH_3OCHO + O_2 = HO_2 + CH_3OCO$ | 0.10E+14 | 0.00 | 31050 |
| 11 | $CH_3OCHO + OH = H_2O + CH_3OCO$ | 0.23E+08 | 1.61 | -35 |

Tabela A.1: (continua)

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|--|----------|---------|-------|
| 12 | $CH_3OCHO + OH = H_2O + CH_2OCHO$ | 0.52E+10 | 0.97 | 1590 |
| 13 | $CH_2OCHO = CH_3OCO$ | 0.26E+12 | -0.03 | 38180 |
| 14 | $CH_3OCO + HO_2 = OH + CH_3O_2 + CO$ | 0.70E+13 | 0.00 | -1000 |
| 15 | $CH_3OCO + CH_3O_2 = CH_3O + CH_3O_2 + CO$ | 0.70E+13 | 0.00 | -1000 |
| 16 | $CH_3OCO + H = CH_3OCHO$ | 0.10E+15 | 0.00 | 0 |
| 17 | $CH_3O_2 + CH_3 = CH_3O + CH_3O$ | 0.70E+13 | 0.00 | -1000 |
| 18 | $C_2H + O_2 = HCO + CO$ | 0.24E+13 | 0.00 | 0 |
| 19 | $CH_3 + OH = CH_2O + H_2$ | 0.22E+14 | 0.00 | 4300 |
| 20 | $CH_3 + H = CH_2 + H_2$ | 0.90E+14 | 0.00 | 15100 |
| 21 | $CH_3 + OH = CH_2 + H_2O$ | 0.30E+07 | 2.00 | 2500 |
| 22 | $CH_2 + OH = CH + H_2O$ | 0.11E+08 | 2.00 | 3000 |
| 23 | $CH_3OH + OH = CH_2OH + H_2O$ | 0.71E+07 | 1.80 | -596 |
| 24 | $CH_3OH + H = CH_3O + H_2$ | 0.36E+13 | 0.00 | 6095 |
| 25 | $CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$ | 0.55E+11 | 0.00 | 2424 |
| 26 | $CH + O_2 = HCO + O$ | 0.33E+14 | 0.00 | 0 |
| 27 | $CH_2OH + M = CH_2O + H + M$ | 0.28E+15 | -0.73 | 32820 |
| 28 | $CH_2O + H = HCO + H_2$ | 0.93E+09 | 1.50 | 2976 |
| 29 | $CH_2O + O = HCO + OH$ | 0.42E+12 | 0.57 | 2762 |
| 30 | $CH_2O + OH = HCO + H_2O$ | 0.34E+10 | 1.18 | -447 |
| 31 | $HCO + H = CO + H_2$ | 0.73E+14 | 0.00 | 0 |
| 32 | $HCO + HO_2 = CH_2O + O_2$ | 0.30E+11 | 0.33 | -3861 |
| 33 | $CO + HO_2 = CO_2 + OH$ | 0.30E+14 | 0.00 | 23000 |
| 34 | $CO + CH_3O = CH_3OCO$ | 0.15E+12 | 0.00 | 3000 |
| 35 | $H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$ | 0.10E+13 | 0.00 | 0 |
| 36 | $H_2O_2 + O_2 = HO_2 + HO_2$ | 0.59E+18 | -0.66 | 53150 |
| 37 | $H_2O_2 + H = H_2 + HO_2$ | 0.48E+14 | 0.00 | 7950 |
| 38 | $H_2O_2 + H = H_2O + OH$ | 0.24E+14 | 0.00 | 3970 |
| 39 | $HO_2 + H = OH + OH$ | 0.71E+14 | 0.00 | 300 |

Tabela A.1: (continua)

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|-----------------------|----------|---------|-------|
| 40 | $H + O_2 = O + OH$ | 0.20E+15 | 0.00 | 16540 |
| 41 | $O + H_2 = H + OH$ | 0.51E+05 | 2.67 | 6292 |
| 42 | $O + H_2O = OH + OH$ | 0.30E+07 | 2.02 | 13400 |
| 43 | $OH + H_2 = H + H_2O$ | 0.22E+09 | 1.51 | 3430 |

Apêndice B MECANISMO PARA CHAMAS DE MB/AR

A seguir, apresenta-se o mecanismo esqueleto de reação para chamas de MB com o ar, obtido após a redução do respectivo mecanismo detalhado através dos métodos DRG e DFS, bem como um modelo de RNAs. Este mecanismo é formado por 87 reações elementares e 52 espécies químicas, o qual pode ser identificado como uma representação suficientemente boa da cinética elementar. Pode-se usar este mecanismo como partida para um processo de redução final. A velocidade específica k_i de cada reação elementar i da Tabela B.1 é obtida através da relação:

$$k_i = AT^\beta \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{B.1})$$

onde A é o fator de frequência, T a temperatura, β o expoente da temperatura, E a energia de ativação e R a constante dos gases ideais.

Tabela B.1: Mecanismo reduzido para chamas de MB/ar; as unidades são mol, cm³, s, K e cal/mol.

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|--|----------|---------|-------|
| 1 | $C_5H_{10}O_2 = CO_2 + nC_3H_7 + CH_3$ | 0.50E+17 | 0.00 | 86800 |
| 2 | $C_5H_{10}O_2 = CH_2CO + CH_3O + C_2H_5$ | 0.50E+17 | 0.00 | 85200 |
| 3 | $C_5H_{10}O_2 = CH_3OCO + nC_3H_7$ | 0.50E+17 | 0.00 | 89900 |
| 4 | $C_5H_{10}O_2 + H = CH_3OCHO + nC_3H_7$ | 0.10E+11 | 0.00 | 4000 |
| 5 | $C_5H_{10}O_2 + H = C_5H_9O_2 + H_2$ | 0.10E+13 | 0.00 | 7925 |
| 6 | $C_5H_{10}O_2 = MB4J + H$ | 0.10E+15 | 0.00 | 0 |
| 7 | $C_5H_{10}O_2 = MB3J + H$ | 0.10E+15 | 0.00 | 0 |
| 8 | $C_5H_{10}O_2 = MB2J + H$ | 0.10E+15 | 0.00 | 0 |
| 9 | $C_5H_{10}O_2 = MBMJ + H$ | 0.10E+15 | 0.00 | 0 |
| 10 | $C_5H_{10}O_2 = MP3J + CH_3$ | 0.10E+14 | 0.00 | 0 |
| 11 | $C_5H_9O_2 = C_5H_8O_2 + H$ | 0.10E+15 | 0.00 | 42000 |
| 12 | $C_5H_9O_2 = C_2H_4 + CH_3O + CH_2CO$ | 0.11E+15 | 0.00 | 33000 |

Tabela B.1: (continua)

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|---|----------|---------|-------|
| 13 | $C_5H_8O_2 = C_3H_5 + CO_2 + CH_3$ | 0.50E+17 | 0.00 | 82000 |
| 14 | $C_5H_8O_2 = C_3H_5 + CH_3OCO$ | 0.35E+16 | 0.00 | 84439 |
| 15 | $C_5H_8O_2 + OH = CH_3CHO + CH_2CO + CH_3O$ | 0.10E+10 | 0.00 | 0 |
| 16 | $C_5H_8O_2 + H = C_4H_6O_2 + CH_3$ | 0.12E+11 | 0.00 | 2000 |
| 17 | $C_5H_8O_2 + H = C_2H_4 + CH_2CO + CH_3O$ | 0.10E+11 | 0.00 | 2000 |
| 18 | $C_4H_6O_2 = C_2H_3 + CH_3 + CO_2$ | 0.20E+17 | 0.00 | 85000 |
| 19 | $C_4H_6O_2 + OH = C_2H_4 + CO_2 + CH_3O$ | 0.10E+10 | 0.00 | 0 |
| 20 | $C_4H_6O_2 + OH = CH_2O + CH_2CO + CH_3O$ | 0.10E+10 | 0.00 | 0 |
| 21 | $C_4H_6O_2 + H = C_2H_3CHO + CH_3O$ | 0.20E+11 | 0.00 | 3000 |
| 22 | $CH_2CO + CH_3O = ME2J$ | 0.50E+12 | 0.00 | -1000 |
| 23 | $nC_3H_7 = H + C_3H_6$ | 2.67E+15 | -0.64 | 36820 |
| 24 | $C_3H_6 + O = C_3H_5 - a + OH$ | 5.24E+11 | 0.70 | 5884 |
| 25 | $C_3H_5 - a + HO_2 = C_2H_3 + CH_2O + OH$ | 1.00E-18 | 0.00 | 0 |
| 26 | $C_3H_5 - a + O_2 = C_2H_3CHO + OH$ | 2.47E+13 | -0.44 | 23020 |
| 27 | $C_3H_5 - a + CH_3 = C_3H_4 - a + CH_4$ | 0.10E+12 | 0.00 | 0 |
| 28 | $C_3H_4 - a + O = C_2H_4 + CO$ | 7.80E+12 | 0.00 | 1600 |
| 29 | $C_2H_5 + O = CH_3CHO + H$ | 5.00E+13 | 0.00 | 0 |
| 30 | $C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$ | 2.02E+13 | 0.00 | 5955 |
| 31 | $C_2H_3 + O_2 = C_2H_2 + HO_2$ | 5.19E-15 | -1.26 | 3310 |
| 32 | $C_2H_3 + CH_3OCO = MP2D$ | 0.10E+14 | 0.00 | 0 |
| 33 | $C_2H_2 + OH = C_2H + H_2O$ | 3.37E+07 | 2.00 | 14000 |
| 34 | $C_2H + O = CO + CH$ | 1.81E+13 | 0.00 | 0 |
| 35 | $C_2H + O_2 = HCO + CO$ | 2.41E+12 | 0.00 | 0 |
| 36 | $CH_2 + O_2 = CO_2 + H + H$ | 3.29E+21 | -3.30 | 2868 |
| 37 | $CH_2 + O_2 = CO + H_2O$ | 7.28E+19 | -2.54 | 1809 |
| 38 | $CH_2 + H = CH + H_2$ | 0.10E+19 | -1.56 | 0 |
| 39 | $C_2H_3CHO + OH = C_2H_3CO + H_2O$ | 9.24E+06 | 1.50 | -962 |
| 40 | $C_2H_3CHO + O = C_2H_3CO + OH$ | 5.94E+12 | 0.00 | 1868 |

Tabela B.1: (continua)

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|--|----------|---------|-------|
| 41 | $C_2H_3CHO + HO_2 = C_2H_3CO + H_2O_2$ | 3.01E+12 | 0.00 | 11930 |
| 42 | $C_2H_3CHO + CH_3 = C_2H_3CO + CH_4$ | 2.61E+06 | 1.78 | 5911 |
| 43 | $C_2H_3CO = C_2H_3 + CO$ | 2.04E+14 | 0.40 | 31450 |
| 44 | $CH_3CHO + OH = CH_3CO + H_2O$ | 2.00E+06 | 1.80 | 1300 |
| 45 | $CH_3CHO + O = CH_3CO + OH$ | 5.94E+12 | 0.00 | 1868 |
| 46 | $CH_3CHO + HO_2 = CH_3CO + H_2O_2$ | 3.01E+12 | 0.00 | 11930 |
| 47 | $CH_2CO + H = CH_3 + CO$ | 1.10E+13 | 0.00 | 3400 |
| 48 | $CH_2CO + O = CH_2 + CO_2$ | 1.75E+12 | 0.00 | 1350 |
| 49 | $CH_2CO + OH = CH_2OH + CO$ | 3.73E+12 | 0.00 | -1013 |
| 50 | $CO_2 + CH_3 = CH_3OCO$ | 1.50e+11 | 0.00 | 36730 |
| 51 | $CH_3OCHO + OH = H_2O + CH_2OCHO$ | 0.52E+10 | 0.97 | 1590 |
| 52 | $CH_3OCHO + CH_3O = CH_3OH + CH_2OCHO$ | 0.16E+12 | 0.00 | 7000 |
| 53 | $CH_3OCHO + H = H_2 + CH_3OCO$ | 0.65E+06 | 2.40 | 4471 |
| 54 | $CH_3OCHO + OH = H_2O + CH_3OCO$ | 0.23E+08 | 1.61 | -35 |
| 55 | $CH_2OCHO = CH_3OCO$ | 0.26E+12 | -0.03 | 38180 |
| 56 | $CH_3OCO + HO_2 = OH + CH_3O_2 + CO$ | 0.70E+13 | 0.00 | -1000 |
| 57 | $CH_3OCO + CH_3O_2 = CH_3O + CH_3O_2 + CO$ | 0.70E+13 | 0.00 | -1000 |
| 58 | $CH_3OCO + H = CH_3OCHO$ | 0.10E+15 | 0.00 | 0 |
| 59 | $CH_3O_2 + CH_3 = CH_3O + CH_3O$ | 0.70E+13 | 0.00 | -1000 |
| 60 | $C_2H + O_2 = HCO + CO$ | 0.24E+13 | 0.00 | 0 |
| 61 | $CH_3 + OH = CH_2 + H_2O$ | 0.30E+07 | 2.00 | 2500 |
| 62 | $CH_2 + OH = CH + H_2O$ | 0.11E+08 | 2.00 | 3000 |
| 63 | $CH_3OH + OH = CH_2OH + H_2O$ | 0.71E+07 | 1.80 | -596 |
| 64 | $CH_3OH + M = CH_3 + OH + M$ | 0.19E+17 | 0.00 | 91700 |
| 65 | $CH_3OH + HO_2 = CH_2OH + H_2O_2$ | 0.40E+14 | 0.00 | 19400 |
| 66 | $CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$ | 0.55E+11 | 0.00 | 2424 |
| 67 | $CH + O_2 = HCO + O$ | 0.33E+14 | 0.00 | 0 |
| 68 | $CH_2OH + M = CH_2O + H + M$ | 0.28E+15 | -0.73 | 32820 |

Tabela B.1: (continua)

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|-------------------------------|----------|---------|-------|
| 69 | $CH_2O + O = HCO + OH$ | 0.42E+12 | 0.57 | 2762 |
| 70 | $HCO + H = CO + H_2$ | 0.73E+14 | 0.00 | 0 |
| 71 | $HCO + HO_2 = CH_2O + O_2$ | 0.30E+11 | 0.33 | -3861 |
| 72 | $HCO + M = H + CO + M$ | 0.19E+18 | -1.00 | 17000 |
| 73 | $HCO + OH = CO + H_2O$ | 0.10E+15 | 0.00 | 0 |
| 74 | $CO + HO_2 = CO_2 + OH$ | 0.30E+14 | 0.00 | 23000 |
| 75 | $CO + CH_3O = CH_3OCO$ | 0.15E+12 | 0.00 | 3000 |
| 76 | $CO + OH = CO_2 + H$ | 0.14E+00 | 1.95 | -1347 |
| 77 | $H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$ | 0.10E+13 | 0.00 | 0 |
| 78 | $H_2O_2 + H = H_2O + OH$ | 0.24E+14 | 0.00 | 3970 |
| 79 | $HO_2 + H = OH + OH$ | 0.71E+14 | 0.00 | 300 |
| 80 | $H + O_2 = O + OH$ | 0.20E+15 | 0.00 | 16540 |
| 81 | $O + H_2 = H + OH$ | 0.51E+05 | 2.67 | 6292 |
| 82 | $O + H_2O = OH + OH$ | 0.30E+07 | 2.02 | 13400 |
| 83 | $OH + H_2 = H + H_2O$ | 0.22E+09 | 1.51 | 3430 |
| 84 | $H + O_2 = HO_2$ | 0.15E+13 | 0.60 | 0 |
| 85 | $CH_2O + OCHO = HCO + HOCHO$ | 0.56E+13 | 0.00 | 13600 |
| 86 | $CH_3 + H + M = CH_4 + M$ | 0.21E+16 | -0.40 | 0 |
| 87 | $H + C_2H_4 + M = C_2H_5 + M$ | 0.11E+13 | 0.45 | 1820 |